

UNIVERSITÉ DE LA MEDITERRANEE

AIX-MARSEILLE II
FACULTÉ DES SCIENCES DE LUMINY
163, Avenue de Luminy
13288 MARSEILLE Cedex 09

THÈSE DE DOCTORAT

Spécialité : Sciences des matériaux

Présentée par

Olivier GUILLERMET

En vue d'obtenir le grade de Docteur de l'Université de la Méditerranée

**Étude de films ultra-minces de PTCDI et Pd(Pc)
déposés sur les surfaces Pt(001), Pt(111) et Au(001) :
application à l'hétérostructure métal/PTCDI/Pd(Pc)/métal**

Date de soutenance : 24 octobre 2006

Devant le jury composé de

M. R. BAPTIST	Directeur de Recherche - CEA LETI de Grenoble (rapporteur)
M. A. GLACHANT	Professeur à l'IUFM de Nice - Centre de Toulon (Directeur de Thèse)
M. J.C. MOSSOYAN	Maître de Conférences - L2MP Université de Provence, Marseille
Mme M. MOSSOYAN-DENEUX	Maître de Conférences - L2MP Université de Provence, Marseille
M. D. VUILLAUME	Directeur de Recherche CNRS - IEMN de Lille (rapporteur)

Table des abréviations et des symboles	1
Introduction	1
Bibliographie	11
Chapitre 1	13
Les méthodes et techniques d'analyses expérimentales	13
1.1 La spectroscopie d'électrons Auger (AES) :	13
1.1.1 Principe	13
1.1.2 Appareillage	14
1.1.3 Analyse semi-quantitative à partir des facteurs de sensibilité :	16
1.1.4 Forme de la cinétique de croissance :	16
1.1.5 Détermination de l'épaisseur d'un film déposé	17
1.2 La spectroscopie de pertes d'énergie d'électrons lents en mode réflexion (REELS)	18
1.2.1 Principe	18
1.2.2 Analyse	18
1.3 La diffraction d'électrons lents (LEED)	25
1.3.1 Principe	25
1.3.2 Analyse	26
1.4 La microscopie à effet tunnel (STM)	27
1.4.1 Principe	27
1.4.2 La spectroscopie à effet tunnel (STS)	29
1.5 Le dispositif expérimental	35
1.6 Procédure de nettoyage des différents substrats	38
1.7 Procédure de dépôt des couches moléculaires :	39
1.8 Le système d'évaporation :	41
Bibliographie	42
Chapitre 2 Les semi-conducteurs organiques	45
La phtalocyanine de palladium (Pd(Pc)) et le pérylène 3, 4, 9, 10 tétracarboxylique diimide (PTCDI)	45
2.1 Généralités	45
2.1 Notions de structure électronique des matériaux organiques	47
2.1.1 Formation de structure de bandes dans les solides moléculaires	47
2.1.2 Gap de transport et absorption optique dans les semi-conducteurs moléculaires	52
2.1.3 Interface semi-conducteur organique / métal	54
2.2 La phtalocyanine de palladium	57
2.3 Le pérylène 3, 4, 9, 10 tétracarboxylique diimide	61
Bibliographie :	65

Chapitre 3	67
<i>Etude du mécanisme de croissance de Pd(Pc) et PTCDI sur le platine (111)</i>	67
3.1 Croissance de PTCDI sur la face (111) du platine	67
3.1.1 Etude par AES et LEED	67
3.1.2 Etude par STM	70
3.2 Croissance de Pd(Pc) sur la face (111) du platine	74
3.2.1 Etude par AES et LEED	74
3.2.2 Etude par STM	76
3.3 Conclusion	78
Bibliographie :	80
 Chapitre 4	 81
<i>Etude du mécanisme de croissance de PTCDI et Pd(Pc) sur Pt(001)</i>	81
4.1 Croissance de PTCDI sur Pt(001)	81
4.1.1 Etude par AES et LEED :	81
4.1.2 Etude par STM	86
4.1.3 Gap EELS du film de PTCDI	91
4.2 Croissance de Pd(Pc) sur Pt(001)	95
4.2.1 Etude par AES et LEED	95
4.2.2 Etude par STM	98
4.2.3 Gap EELS de surface de Pd(Pc)	100
4.3 Discussion	102
Bibliographie :	104
 Chapitre 5	 107
<i>Réalisation de l'hétérostructure W / PTCDI / Pd(Pc) / Au(001)</i>	107
5.1 Analyse par STM de l'adsorption de Pd(Pc) sur Au(001)-hex	108
5.2 Analyse par STM de l'adsorption de PTCDI sur Au(001)-hex	116
5.3 Analyse par STM et STS du système PTCDI / Pd(Pc) / Au(001)-hex	122
Bibliographie	138
 Conclusion et perspectives	 139

Table des abréviations et des symboles

A	: Affinité électronique en phase solide
A _g	: Affinité électronique en phase gazeuse
AES	: Spectroscopie d'électrons Auger
BBC	: Bas de la bande de conduction
BC	: Bande de conduction
BV	: Bande de valence
CMA	: Analyseur à miroirs cylindriques
CMOS	: Semi-conducteur à oxyde de métal complémentaire
Dime-PTCDI	: Diméthyle pérylène 3, 4, 9, 10- tetracarboxylique diimide
E _f	: Niveau de Fermi
E _{Fm}	: Niveau de Fermi du métal considéré
E _{Fsc}	: Niveau de Fermi du semi-conducteur considéré
E _{opt}	: Gap optique
E _t	: Gap de transport électronique
ε	: Constante diélectrique
HBV	: Haut de la bande de valence
HOMO	: Orbitale moléculaire la plus haute occupée
I	: Energie d'ionisation en phase solide
I _g	: Energie d'ionisation en phase gazeuse
IPES	: Spectroscopie de photoélectrons inverse
LEED	: Diffraction d'électrons lents
l.p.m.i.	: Libre parcours moyen inélastique
LUMO	: Orbitale moléculaire la plus basse vacante
NV	: Niveau du vide
OA	: Orbitale atomique
OM	: Orbitale moléculaire
OLED	: Diode électroluminescente organique
p ⁺	: Polaron chargé positivement
p ⁻	: Polaron chargé négativement
Pd(Pc)	: Phtalocyanine de palladium
PTCDI	: Pérylène 3, 4, 9, 10 tétracarboxylique diimide

Table des abréviations et des symboles

PTCDA : Pérylène 3, 4, 9, 10- tétracarboxylique dianhydride

Φ : Travail de sortie

Φ_m : Travail de sortie du métal considéré

ϕ_B^p : Hauteur de barrière d'injection de trous à l'interface semi-conducteur métal

ϕ_B^n : Hauteur de barrière d'injection d'électrons à l'interface semi-conducteur métal

REELS : Spectroscopie de perte d'énergie d'électrons lents par réflexion

STM : Microscopie à effet tunnel

STS : Spectroscopie à effet tunnel

UPS : Spectroscopie UV de photoélectrons

V_{bi} : Potentiel induit

W : Epaisseur de la couche de diffusion

Unité de pression : 1 Torr = 1,33 mbar = 133,3 Pa

Introduction

Depuis une trentaine années, les matériaux organiques semi-conducteurs font l'objet d'un intérêt croissant dans l'industrie. Cet engouement a permis d'améliorer la compréhension des propriétés de ces matériaux, si bien que certains chercheurs pensent pouvoir disposer, à terme, de molécules organiques permettant de fabriquer des semi-conducteurs organiques capables de remplacer tout ou partie des semi-conducteurs inorganiques actuellement utilisés [01]. Néanmoins, pour pouvoir concurrencer les dispositifs existants, les dispositifs organiques doivent réaliser des performances équivalentes pour des coûts de fabrication moindres. Dans le cas des matériaux organiques semi-conducteurs, les technologies de fabrication et d'intégration employées pour le silicium en micro-électronique ne sont pas toutes transposables : le nombre d'applications potentielles demeure, pour le moment, assez limité. La réalisation de films minces moléculaires a l'avantage d'être simple à mettre en œuvre par des techniques de type Langmuir-Blodgett, ou par dépôt en phase gazeuse [02]. Ainsi, les polymères conducteurs ou semi-conducteurs permettent depuis les années 70 de fabriquer des cellules photovoltaïques, des photoconducteurs, des diodes électroluminescentes, des MISFET [03]. Ils font ainsi l'objet d'un nombre de plus en plus important d'études, notamment pour le développement d'applications potentielles dans les cellules solaires [03, 04], les détecteurs de gaz [05] ou encore les diodes électroluminescentes [06, 07, 08].

L'intérêt pour les semi-conducteurs organiques est suscité par les limitations (effets liés à la réduction de taille du transistor, problèmes de caractérisation, ...) du composant ultime à base de silicium issu de la micro-électronique. En effet, les récents procédés de fabrication permettent d'intégrer plus de 150 millions de transistors par cm^2 et sont capables de traiter des signaux à plus de 3 GHz. Néanmoins, cette miniaturisation impose aujourd'hui de nombreuses restrictions, essentiellement liées à des effets de réduction d'échelle. Il est souvent évoqué que l'épaisseur minimale de l'oxyde de grille utilisé dans la technologie CMOS [09], actuellement de l'ordre de 2 nm, atteint une limite au delà de laquelle il n'assurera plus son rôle d'isolant. De même, la réduction de la taille des composants est à l'origine d'une consommation électrique grandissante, essentiellement en raison de l'apparition de courants de fuites au travers des transistors en l'absence de signal de commutation [10]. Enfin, la diversification des applications en micro-électronique pourrait, à terme, entraîner des problèmes d'approvisionnement en certains matériaux nécessaires à leur fabrication.

Il est ainsi envisagé de poursuivre la miniaturisation des composants à base de silicium en suivant une nouvelle approche : plutôt que de réduire la taille des composants (approche de type top-down), l'approche bottom-up consiste à fabriquer les composants ou éléments (fil,

Introduction

résistance, diode, transistor...) indépendamment les uns des autres, puis à les intégrer individuellement dans le circuit considéré. Cette approche est plus particulièrement privilégiée pour le développement de l'électronique moléculaire et permettrait de profiter des avantages liés à la chimie organique : la création d'une quasi-infinité de composés et un haut degré de pureté moléculaire. Néanmoins, les propriétés des composants peuvent être amenées à changer du fait de leur intégration dans un circuit. Ce processus d'intégration peut s'apparenter à la création "d'interfaces" entre les composants/molécules et leur environnement définitif. Les conséquences de cette création restent à déterminer.

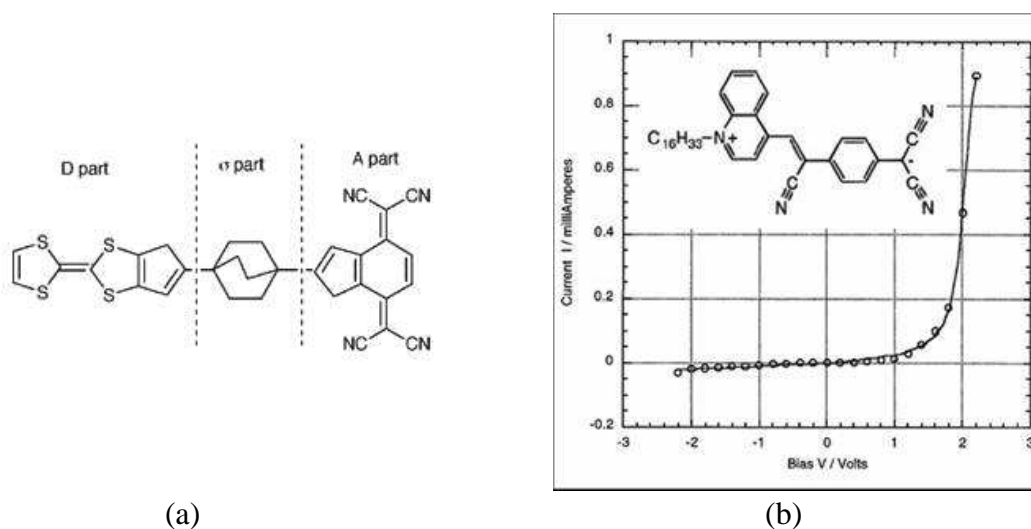


Figure 1 : a) Molécule redresseuse proposée par Aviram et Ratner en 1974 [11]. b) Une fois placée entre des électrodes d'or, la caractéristique courant-tension de la molécule d'hexadecylquinolinium tricyanoquinodimétanide (C₁₆H₃₃-Q-3CNQ en vignette) utilisée par R.M. Metzger et al. présente un effet redresseur [12,13].

Par sa simplicité, la diode moléculaire a toujours été considérée comme un système modèle de composant moléculaire : dès 1974, Aviram et Ratner [11] émettaient l'hypothèse qu'une molécule fonctionnalisée, disposée entre deux électrodes, pourrait donner lieu à une courbe courant (I)-tension (V) comparable à celle d'une jonction p-n. Dans une diode à jonction p-n, le redressement du courant est dû à la formation d'une zone de charge d'espace entre la zone dopée p et la zone dopée n. Le champ électrique induit par cette redistribution des charges assure l'effet redresseur du système. Le modèle retenu par Aviram et Ratner [11] (fig. 1.a) ne consiste pas à reproduire cette zone de charge d'espace mais à influencer sur la répartition spatiale de la densité d'états électroniques moléculaires. Cette répartition vise à créer une zone accepteuse (A part) et une zone donneuse (D part) d'électrons reliées par un pont conducteur ou isolant (σ part). La distribution spatiale des orbitales moléculaires issues

Introduction

de la redistribution des charges à l'intérieur de la molécule doit influencer sur le sens de passage du courant.

Le redressement décrit par Aviram et Ratner [11] a été observé pour la première fois par R. M. Metzger et al. [12] dans une monocouche d'hexadecylquinolinium tricyanoquinodimétanide ($C_{16}H_{33}$ -Q-3CNQ) entre des électrodes d'aluminium (fig. 1.b) : l'évolution du courant en fonction de la tension appliquée correspond bien à un transfert de charge entre des groupements accepteurs et donneurs d'électrons.

Cependant, il apparaît que le choix du métal employé pour les électrodes influe sur la caractéristique courant-tension [14] : le sens du redressement observé est inversé par rapport à ce qui est attendu. Une explication possible serait que la chaîne alkyle nécessaire au dépôt des molécules joue un rôle non négligeable dans la caractéristique courant-tension [15]. Ainsi, l'ensemble constitué par la molécule d'hexadecylquinolinium tricyanoquinodimétanide disposée entre ses électrodes peut être décrit par un schéma de type métal / semi-conducteur / isolant / métal. Des calculs théoriques ont également montré que les orbitales moléculaires ne sont pas exclusivement localisées sur les groupements donneurs et accepteurs. Les orbitales impliquées dans le redressement (les plus proches du niveau de Fermi de la molécule) sont délocalisées sur l'ensemble de la partie fonctionnalisée de la molécules [14].

D'autres propriétés des matériaux ont été utilisées afin d'obtenir un effet redresseur et mettent en jeu la répartition du champ électrique à l'intérieur de structures de tailles nanoscopiques. Par exemple, l'utilisation de barrières de Schottky à l'interface molécule / métal [16, 17] suffit à redresser le courant, en raison de l'inéquivalence des dipôles de contact avec les électrodes. La caractéristique électrique $I(V)$ d'un matériau organique est similaire à celle d'une diode à jonction p-n. L'inéquivalence des contacts est également évoquée pour expliquer le redressement de molécules fonctionnalisées comportant une longue chaîne alkyle [14, 18].

Toujours en se basant sur la répartition des charges électriques à la jonction de deux matériaux, une diode peut être obtenue en considérant les matériaux moléculaires comme des semi-conducteurs dopés et à reproduire le schéma p-n de la diode à jonction [19]. Dans ce cas, c'est la différence d'énergie entre le niveau de Fermi et les états pleins ou vides qui fixera le type de dopage du matériau. Ce principe a été utilisé par C.M. Fischer et al. [19] pour l'élaboration d'une diode constituée d'une hétéro-structure de couches minces (6 à 10 couches mono-moléculaires) de dérivés de phthalocyanine de palladium ($Pd(Pc)$) et de pérylène tétracarboxylique diimide (PTCDI) (fig. 2).

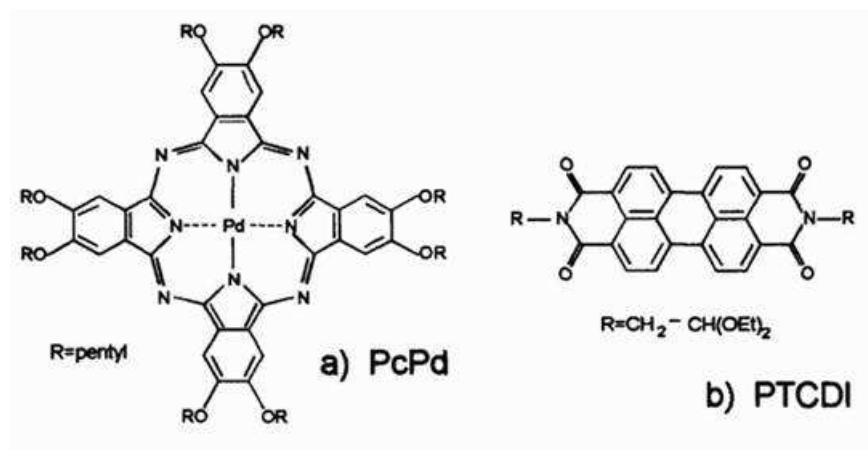
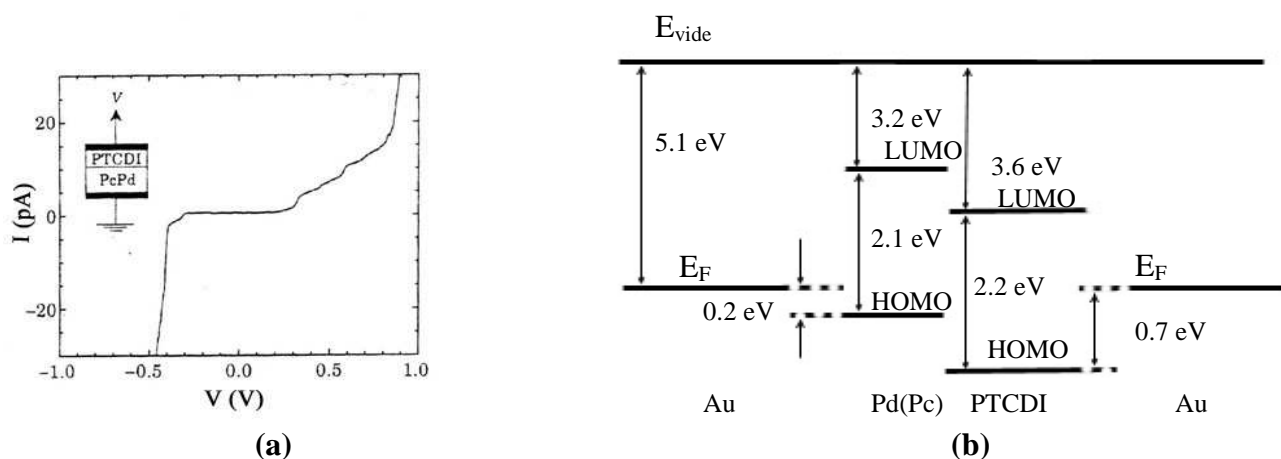


Figure 2 : molécules de phthalocyanine de palladium (a) et de pérylène tétracarboxylique diimide (b) employées par C.M. Fischer et al. [19]

La mise en évidence d'un effet redresseur a été réalisée en enregistrant une courbe $I(V)$ de la jonction entre deux électrodes d'or polycristallin. La caractéristique courant-tension de cette hétéro-structure est interprétée par un schéma de bandes positionnant les états HOMO et LUMO des molécules par rapport au niveau de Fermi du substrat.



Figures 3 : (a) Caractéristique $I(V)$ de l'hétérostructure Au / Pd(Pc) / PTCDI / Au ; (b) Diagramme schématique des niveaux d'énergies de Pd(Pc) et PTCDI par rapport au niveau de Fermi de l'or [19].

Le schéma de bandes de la figure 3.b a été établi à partir de valeurs estimées dans la littérature des niveaux énergétiques des états moléculaires de Pd(Pc) et PTCDI pour des molécules similaires. Il ne prend pas en compte, de plus, les effets d'interface. Pour expliquer l'effet redresseur de cette hétéro-structure, un mécanisme de transport de charge par effet tunnel est invoqué : une polarisation positive de l'électrode droite crée des trous dans les bandes de valence des couches moléculaire, qui vont se recombinaison avec des électrons issus

Introduction

de l'électrode de gauche (fig. 3.b). Les "sauts" de conduction localisés à 0,2 V et 0,7 V dans la partie positive de la caractéristique $I(V)$ (fig 3.a) sont associés au croisement du niveau de Fermi E_f de l'électrode de gauche avec les états occupés des couches de Pd(Pc) et PTCDI [19]. Ce modèle a permis aux auteurs d'élaborer un schéma de bande représenté sur la figure 3.b [19].

C.M. Fischer et al. [19] estiment qu'en raison de l'éloignement des niveaux HOMO et LUMO de PTCDI par rapport au niveau de Fermi des électrodes, l'effet redresseur est dominé par l'asymétrie des niveaux d'énergie du film de Pd(Pc) [20]. Cependant, contrairement au cas des travaux de R. M. Metzger et al. [12], les caractéristiques électriques déterminées par Fischer et al. [19, 20] ne correspondent pas à l'échelle moléculaire : le système est constitué de 6 à 10 couches de deux types différents de molécules déposées par la technique de Langmuir-Blodgett. De plus, des problèmes induits par la gravure de l'or (nécessaire à la construction des électrodes métalliques) entraînent un manque de reproductibilité des résultats.

Dans ce travail, nous avons voulu tester la possibilité d'obtenir un effet redresseur à partir d'un empilement de couches minces moléculaires de type p et n. L'approche que nous avons choisi a été de réaliser une hétéro-structure moléculaire constituée de couches organiques déposées successivement sur une surface métallique, l'électrode de mesure étant remplacée par une pointe de microscope à effet tunnel (STM). L'utilisation du STM a plusieurs avantages : il permet d'une part d'avoir accès à la topographie de surface et d'autre part d'effectuer des mesures locales $I(V)$ sur des structures dont la taille est équivalente à la résolution latérale de l'instrument. Cette résolution est fixée par les conditions d'imagerie préalablement définies. Néanmoins, l'utilisation du STM fait que l'on peut difficilement réaliser le contact pointe-échantillon : la spectroscopie à effet tunnel peut être considérée comme une mesure de la densité locale d'états [21] car la chute de potentiel est essentiellement établie dans la couche de vide séparant la pointe de la surface [22].

Pour la réalisation de l'hétéro-structure, il était important de contrôler la technique de formation des assemblages moléculaires, de sorte que chaque molécule ait un environnement physico-chimique identique. En effet, les propriétés électroniques des matériaux organiques dépendent en partie de l'empilement et du degré de cristallinité du film organique déposé en fonction du substrat choisi et/ou de l'interaction molécule-substrat [23].

Pour optimiser le transport des charges à travers l'hétéro-structure [23, 24], il est nécessaire :

Introduction

- _ d'obtenir un empilement des couches moléculaires qui soit le plus idéal possible,
- _ et que chaque couche moléculaire soit organisée.

En effet, le motif molécule (I) / molécule (II) (I, II = PTCDI, Pd(Pc) ou l'inverse), de la bicouche moléculaire doit être idéalement identique en tout point de la zone sondée par le STM sur le substrat métallique. Pour atteindre cet objectif, il était important d'étudier d'abord séparément la structure du dépôt d'une couche mono-moléculaire de chaque type (I ou II) sur le même substrat métallique propre. La caractérisation ultérieure par STM du dépôt d'une fraction de couche mono-moléculaire de type II, par exemple sur l'échantillon couche mono-moléculaire (I) / substrat métallique, devrait nous informer des modifications structurales éventuelles induites dans la deuxième couche par la présence de la première couche adsorbée. Ce protocole expérimental doit nous permettre de vérifier l'homogénéité environnementale des molécules déposées en seconde couche, mais également de savoir si la bicouche constitue un film ultra-mince cristallin.

Une phase cristalline de pérylène tétra-carboxylique di-anhydride (PTCDA) sur une couche organisée de phthalocyanine de cuivre (Cu(Pc)) sur cuivre avait déjà été observée [25]. Les phthalocyanines et les dérivés du pérylène faisant partie des molécules semi-conductrices les plus étudiées [26-33], il nous paraissait intéressant donc de conserver le même système moléculaire que celui adopté par C.M. Fischer et al. [19], c'est-à-dire les molécules PTCDI et Pd(Pc), mais dans leur forme non substituée : ces dernières ont l'avantage de pouvoir être sublimées sous vide en raison de leur faible tension de vapeur. La technique de dépôt par sublimation nécessite l'obtention d'un vide poussé et peut paraître en contradiction avec le développement d'une électronique à faible coût de mise en oeuvre. Cependant, bien que la méthode de dépôt Langmuir-Blodgett soit la plus utilisée, les dépôts en phase gazeuse sont mieux adaptés pour les petites molécules, ainsi que pour des applications ne nécessitant que de faibles quantités déposées [02]. Les dépôts en solution peuvent également affecter le degré de pureté des couches moléculaires, favoriser la dissolution de l'interface ainsi que la rugosité de surface, et, être sujets à des réactions avec les solvants et gaz résiduels [02]. Enfin, les techniques d'analyse employées durant cette étude (Spectroscopie d'électrons Auger (AES), Diffraction d'électrons lents (LEED), spectroscopie de pertes d'énergies d'électrons lents par réflexion (REELS) et STM sous vide) nécessitent des conditions de vide très poussé (pression résiduelle de l'ordre de 10^{-10} mbar).

Le choix du substrat a essentiellement été conditionné par le problème de l'injection des porteurs de charge aux interfaces métal / molécule. Sachant que cette injection dépend fortement du travail de sortie du métal employé, un moyen de s'en affranchir consiste à

Introduction

utiliser des matériaux identiques de chaque côté de la jonction. Notre choix des électrodes de contact a donc été limité aux matériaux pouvant constituer une pointe STM : le tungstène, l'or et le platine. De plus, il est important de noter que pour enregistrer des caractéristiques $I(V)$ localisées par spectroscopie à effet tunnel (STS), il est nécessaire de distinguer simultanément les molécules présentes sous la pointe. Le tungstène, par la qualité des images STM obtenues, semblait être le meilleur substrat, mais les conditions nécessaires à sa préparation sous ultra-vide (recuit à 2200°C [34]) nous ont dissuadés de l'utiliser.

Dans un premier temps, notre choix s'est donc porté sur des surfaces cristallines du platine ((111) et (001)), surfaces pour lesquelles peu d'études de dépôts moléculaires avaient été réalisées [35]. En outre, la qualité des images STM enregistrées à l'aide de pointes de platine-iridium ou de platine permet d'accéder à la topographie locale tout en ayant un système « électroniquement » symétrique. Cependant, nous verrons dans ce qui suit que l'obtention de surfaces moléculaires organisées compatibles avec les exigences requises indiquées plus haut est impossible pour PTCDI et Pd(Pc) sur ces substrats de platine. Nos derniers dépôts ont donc été réalisés sur la face (001) de l'or, car de nombreuses phases cristallines moléculaires de dérivés du pérylène ou de phthalocyanines ont pu y être déposées [26, 27].

Nous commencerons par décrire dans le premier chapitre du manuscrit les techniques expérimentales utilisées lors de cette étude et nous préciserons également les différents traitements numériques des données expérimentales. Nous introduirons ensuite dans le second chapitre la notion de formation de structures de bandes dans les matériaux semi-conducteurs organiques ainsi que leurs modifications à l'interface avec les métaux. Ce chapitre regroupe également les caractéristiques essentielles des molécules de Pd(Pc) et PTCDI que nous avons employées.

Le troisième chapitre concerne les modes de croissance identifiés lors du dépôt à température ambiante de PTCDI et Pd(Pc) sur Pt(111). Compte tenu du manque de cristallinité du dépôt obtenu, l'étude a été reprise sur la face (001) du platine et fait l'objet du quatrième chapitre : nous y présenterons également les expériences de pertes d'énergie d'électrons lents nous permettant d'avoir accès au gap des pertes d'énergies. Enfin, nous discuterons plus en détail les conséquences de la réactivité du platine sur la croissance des films organiques.

Dans le cinquième chapitre seront regroupés les résultats obtenus lors de la croissance des monocouches de Pd(Pc) et PTCDI sur Au(001), suivi de la réalisation et de l'analyse par STM d'une hétéro-structure PTCDI / Pd(Pc) / Au(001). Nous y analyserons et nous

Introduction

discuterons un ensemble de mesures $I(V)$ récoltées simultanément sur une monocouche de Pd(Pc) ou de PTCDI sur Au(001), ainsi que sur l'hétéro-structure PTCDI / Pd(Pc) / Au(001).

Bibliographie

- [01] C. Joachim, J.K. Gimzewski et A. Aviram, *Nature*, 408 (2000) 541.
- [02] M. Baldo et al., *Adv. Mat.* 10, No 18 (1998) 1505.
- [03] N. C. Greenham et R. H. Friend, dans *Solid State Physics*, Eds. H. Ehrenreich et F. Spaepen (Academic, San Diego, 1995), Vol. 49, p. 1.
- [04] C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.* 46 (1986) 183.
- [05] B. Sczepaniak et P. Bragiel, *Vacuum* 46 (1995) 465.
- [06] K.M. Vaeth et K.F. Jensen, *Adv. Mater.* 11 n° 10 (1999) 814.
- [07] G. Gigli et al. *App. Phys. Lett.* 78 n°11 (2001)1493.
- [08] A. Moliton, dans : "Optoélectronique moléculaire et polymère : des concepts aux composants", Collection technique et scientifique des télécommunications, Springer-Verlag, France et France-télécom R&D, 2003.
- [09] D.A. Buchanan, *IBM J. Res. Develop.* Vol. 43 n° 3 (1999) 245.
- [10] R.W. Mann et al. *IBM J. Res. Develop.* Vol. 47 n° 56 (2003) 553.
- [11] A. Aviram et M.A. Ratner. *Chem. Phys. Lett.* 29 (1974) 277.
- [12] R.M. Metzger et al. *J. Am. Soc.* 119 (1997) 10455.
- [13] R.M. Metzger, T. Xu et R. Paterson, *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 7280.
- [14] C. Krzeminski et al. , *Phys. Rev. B* 64 (2001) 085405.
- [15] D. Vuillaume, B. Chen et R.M. Metzger, *Langmuir* 15 (1999) 4011.
- [16] Y. Liu, Y. Xu et D. Zhu, *Synth. Mét.* 90 (1997) 143.
- [17] Y. Liu et al. , *Sol. Stat. Comm.* 95 (1995) 695.
- [18] V. Mujica, M.A. Ratner et A. Nitzan, *Chem. Phys.* 281 (2002) 147.
- [19] C.M. Fischer, M. Burghard, S. Roth et K. Klitzing, *Europhys. Lett.* 28 (1994), 129;
Surf.Sci. 361/362 (1996) 905.
- [20] S. Roth et al., *Synth. Met.* 86 (1997) 2415.
- [21] R.M. Feenstra, J.A. Stroscio et A.P. Fein, *Surf. Sci.* 181 (1987) 295-306.
- [22] S. Datta et al., *Phys. Rev. Lett.* 79 (1997) 2530.
- [23] P.M. Kasmaier et R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, 116 (1994) 9684.
- [24] H.E. Katz et Z. Bao, *J. Phys. Chem. B*, 104 (2000) 671.
- [25] C. Bobisch, Th. Wagner, A. Bannani et R. Möller, *J. Chem. Phys.* 119 n°18 (2003) 9804.
- [26] S. Mannsfeld et al., *Org. Electron.* 2 (2001) 121.
- [27] J.M. Auerhammer et al., *Surf. Sci.* 506 issue 3 (2002) 333.
- [28] C. Ludwig et al., *Z. Phys. B* 93, (1994) 365.

Introduction

- [29] B. Uder et al., Z. Phys. B 97, (1995) 389.
- [30] K. Glöcker et al., Surf. Sci. 405 (1998) 1.
- [31] M. Stöhr, M. Gabriel et R. Möller, Surf. Sci 507-510 (2002) 330.
- [32] M.D. Upward, P.H. Beton et P. Moriarty, Surf. Sci. 441 (1999) 21.
- [33] P.H. Lippel et al., Phys. Rev. Lett. 62 (n°2) (1999) 171.
- [34] S. Murphy, G. Manai et I.V. Shvets, Surf. Sci. 579 (2005) 65.
- [35] J.C. Buchholz et G.A. Somorjai, J. Chem. Phys. 66 (2) (1977) 573.

Chapitre 1

Les méthodes et techniques d'analyses expérimentales

1.1 La spectroscopie d'électrons Auger (AES) :

Cette technique repose sur l'interaction particule - matière et l'émission d'électrons secondaires qui en résulte [01]. Elle permet l'analyse des concentrations des espèces chimiques présentes en surface ou en volume (en associant le bombardement ionique à l'analyse Auger), et a été intensivement employée pour la détermination des modes de croissances sur monocristaux.

1.1.1 Principe

Un atome ionisé, c'est à dire ayant un trou formé dans ses niveaux de cœur (couche K, par exemple), peut relaxer par remplissage du trou par un électron d'une couche supérieure (couche L_1). L'excès d'énergie associé à cette relaxation peut s'accompagner soit d'une émission de photon (fluorescence X), soit de l'éjection d'un électron d'une couche supérieure (couche L_{23}). Ce mécanisme est décrit comme étant la désexcitation par émission d'électrons Auger [02].

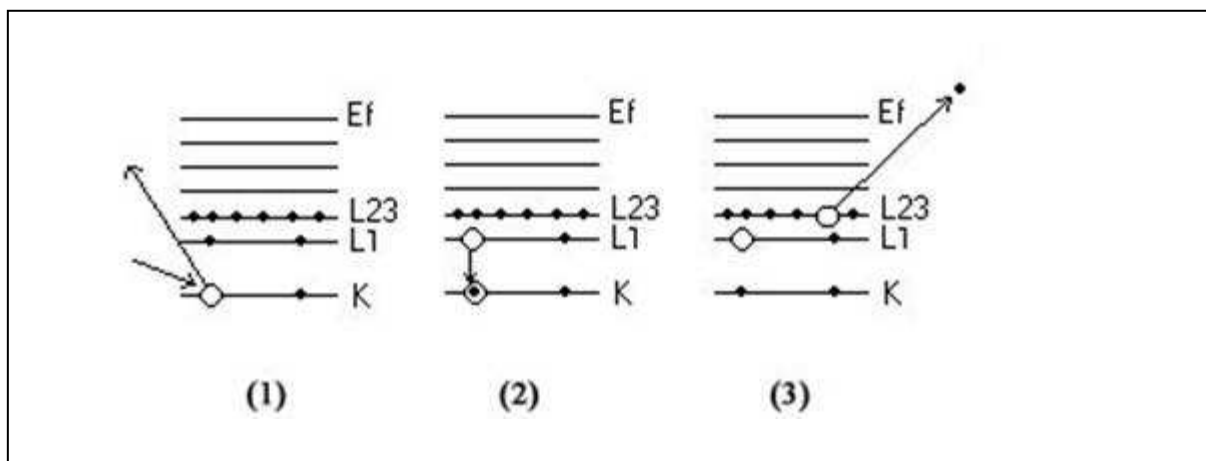


Figure 1.1 : Représentation schématisée du processus Auger (KL_1L_{23}) dans un solide :

(1) Ionisation d'un niveau de cœur K.

(2) L'atome relaxe en comblant le trou par un électron d'un niveau plus externe (L_1).

(3) L'énergie $E_K - E_{L_1}$ est transférée à un électron d'un niveau plus externe, par exemple L_{23} : c'est l'émission Auger.

Dans ce dernier cas, l'énergie des électrons émis est donnée par :

$$E_C = E_K - E_{L1} - E_{L2,3}^* - \Phi \quad (1.1)$$

où E_K et E_{L1} sont respectivement les énergies de liaisons des électrons des couches K et L_1 , $E_{L2,3}^*$ est l'énergie de liaison du niveau $L_{2,3}$ en présence d'un trou au niveau L_1 et Φ représente le travail de sortie.

Les transitions électroniques associées à un élément chimique étant caractéristiques de l'élément, l'analyse de la distribution en énergie de ses électrons émis permet, à l'aide de tables de référence [03], de déterminer la composition chimique de surface.

1.1.2 Appareillage

Des électrons (dits primaires) sont généralement utilisés pour ioniser l'élément. L'échantillon est donc bombardé par des électrons issus d'un canon à électrons, leur énergie étant fixée ici à 2000 eV, ce qui permet d'arracher des électrons des niveaux de cœur. Les électrons émis (dits secondaires) par l'échantillon sont analysés à l'aide d'un analyseur à miroirs cylindriques (CMA). Parmi ceux-ci, nous trouvons des électrons Auger. Le CMA est constitué de deux cylindres concentriques entre lesquels est appliquée une différence de potentiel V . Seuls les électrons réémis suivant un angle de 42.1° et ayant la bonne énergie E seront à même de passer au travers de ce filtre, avant d'être focalisés sur la fenêtre d'entrée d'un multiplicateur d'électrons de type channeltron.

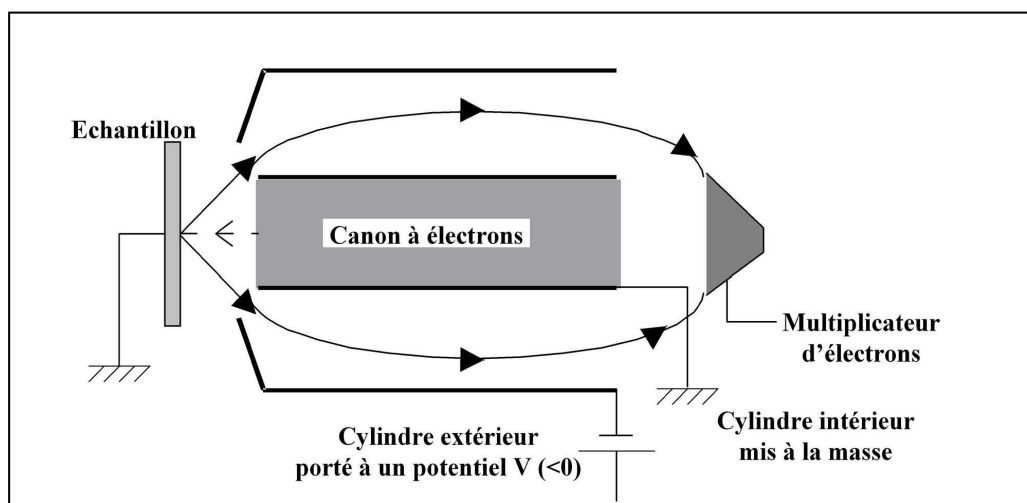


Figure 1.2 : Schéma de l'analyseur à miroirs cylindriques.

Soit $N(E)$ la distribution en énergie des électrons secondaire récoltés. Le courant $I(E)$ mesuré est proportionnel à $E.N(E)$ si l'on travaille en mode "comptage" d'impulsions, ou, à $d(E.N(E))/dE$ en mode "analogique", en utilisant un détecteur synchrone. En effet, à l'aide du CMA, deux modes d'acquisition des spectres Auger sont possibles : les modes comptage et analogique.

Le mode comptage :

Dans ce mode, la bande passante en énergie du CMA est fixée par application d'une tension continue. Le courant récupéré sur le multiplicateur d'électrons est proportionnel à $E.N(E)$, où $N(E)$ représente donc la distribution en énergie des électrons réémis. Nous utilisons principalement ce mode pour la spectroscopie de pertes d'énergie d'électrons lents en mode réflexion (REELS) qui nous permet de déterminer les propriétés électroniques des couches superficielles du matériau déposé (gap EELS, plasmon, excitons...). L'avantage de ce mode d'acquisition est le faible courant incident utilisé (≈ 1 nA), nécessaire à la non dégradation de la surface ou de la couche déposée.

Le mode analogique :

Pour réaliser une acquisition en mode analogique, une faible tension sinusoïdale est superposée à la tension du cylindre extérieur du CMA. Le courant récupéré en sortie du multiplicateur d'électrons est ensuite envoyé dans un amplificateur à détection synchrone. Le signal mesuré est alors proportionnel à $d(E.N(E))/dE$.

L'énergie d'un électron Auger variant en général de quelques eV à environ 2000 eV, la profondeur d'échappement des électrons émis n'excède pas 7 à 8 nm [04]. En effet, si λ représente le libre parcours moyen inélastique (l.p.m.i) des électrons Auger de la transition considérée, sa valeur peut être estimée à partir de la formule empirique [05]:

$$\lambda = 0,5 \cdot \sqrt{E} \quad (\text{en angströms}) \quad (1.2)$$

La profondeur d'échappement maximale des électrons secondaires est d'environ 3λ [01]. Ainsi, pour une énergie d'environ 100 eV ce sont environ les quinze premiers angströms de la surface de la cible qui sont sondés.

La spectroscopie d'électrons Auger constitue donc une technique de choix pour l'analyse des premières couches de surface.

1.1.3 Analyse semi-quantitative à partir des facteurs de sensibilité :

Une étude semi-quantitative de la concentration des espèces de la couche de surface est possible en utilisant les tables [03]. Dans le cas où l'on considère que la concentration C_i d'un élément i est proportionnelle à la hauteur pic à pic $h(i)$ de la transition Auger enregistrée en mode analogique, et, à un facteur de sensibilité de l'appareillage $\alpha(i)$ propre à chaque espèce chimique (i), C_i (en atomes pour cent) est donnée par [03] :

$$C_i = 100 \frac{\frac{\alpha(i)}{h(i)}}{\sum_j \frac{\alpha(j)}{h(j)}} \quad (1.3)$$

avec : $h(i)$: hauteur pic à pic de la transition de l'élément i .

$\alpha(i)$: coefficient de sensibilité de l'espèce i .

\sum_j : somme sur toutes les transitions des éléments présents dans l'échantillon.

1.1.4 Forme de la cinétique de croissance :

En traçant l'évolution des intensités Auger du substrat (S) et de l'adsorbat (A) en fonction du temps de dépôt t , il est possible de déduire le mode de croissance de l'adsorbat sur le substrat à partir de la forme des courbes obtenues.

Dans le cas du dépôt d'un film quelconque, les principaux modes de croissance et leurs signatures sur les cinétiques Auger sont les suivants :

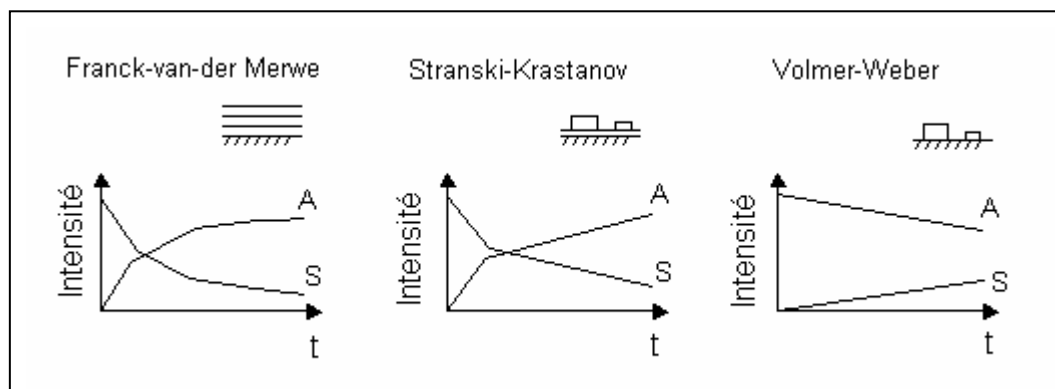


Figure 1.3 : Evolution des intensités h_S et h_A des signaux Auger du substrat (S) et de l'adsorbat (A) au cours du dépôt de A sur S pour les trois principaux modes de croissance.

Le mode Franck-Van der Merve [06] : il correspond à une croissance couche mono-moléculaire par couche mono-moléculaire de l'adsorbat sur le substrat, c'est à dire qu'une couche doit être complétée avant que la suivante ne commence à croître. La courbe de la cinétique Auger correspondante est formée d'une succession de segments de droite contenus dans une enveloppe exponentielle. Chacune des cassures correspond à la complétion des couches successives.

Le mode Stranski-Krastanov [07] : ce mode de croissance est caractérisé par la formation d'une couche complète de A sur S sur laquelle vont croître des cristallites tridimensionnels de A. Le tracé de la courbe de cinétique dans ce cas, est un segment de droite correspondant à la formation de la couche suivi d'une variation lente associée à la croissance des cristallites.

Le mode Volmer-Weber [08] : dans ce cas, aucune couche ne vient recouvrir totalement la surface. Il y a formation de cristallites tridimensionnelles dès le début de la croissance. Les signaux Auger correspondant à ce mode varient très lentement sans qu'aucune cassure ne soit observée.

1.1.5 Détermination de l'épaisseur d'un film déposé

Dans le cas du dépôt d'un film moléculaire recouvrant la surface du substrat, ce qui induit une atténuation exponentielle de l'intensité d'une transition de ce substrat [09], l'AES permet également d'estimer l'épaisseur de ce film. En effet, si nous considérons, dans notre cas, la hauteur pic à pic de la transition à 67 eV du platine propre que nous notons $h_{Pt}(0)$, et celle $h_{Pt}(d)$ associée à la même transition (prise dans les mêmes conditions instrumentales) lorsque le platine est recouvert d'un film d'épaisseur d , nous pouvons écrire :

$$h_{Pt}(d) = h_{Pt}(0) \cdot \exp(-d/\lambda \cos(\theta)) \quad (1.4)$$

- λ est le l.p.m.i. des électrons Auger de la transition à 67 eV du platine dans le film moléculaire qui le recouvre.

- $\cos(\theta)$ est le facteur géométrique du CMA prenant en compte le fait que nous récoltons ces électrons sous un angle $\theta = 42.1^\circ$ par rapport à la normale à la surface de l'échantillon ($\lambda \cos(\theta)$ représente la profondeur d'échappement).

1.2 La spectroscopie de pertes d'énergie d'électrons lents en mode réflexion (REELS)

1.2.1 Principe

La technique de spectroscopie de pertes d'énergie d'électrons lents (REELS) permet d'obtenir des informations sur la structure électronique, et, en particulier, sur le gap énergétique d'un matériaux isolant ou semi-conducteur [10]. Lorsqu'elle est pratiquée en mode réflexion, elle consiste à étudier la distribution en énergie des électrons secondaires rétro-diffusés lors du bombardement de la cible, au voisinage de l'énergie du pic élastique. La différence d'énergie entre celle du pic élastique et celles des pics secondaires nous donne l'énergie d'activation des processus concernés. Le principe de création d'une perte d'énergie simple est schématisé par la figure 1.4.

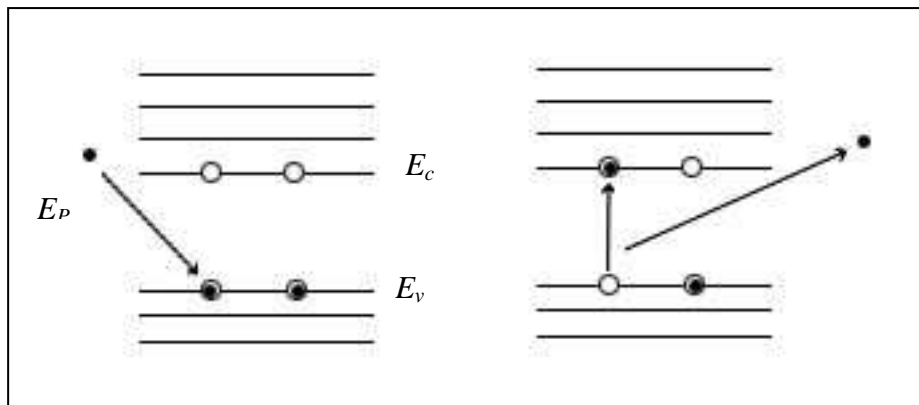


Figure 1.4 : Représentation schématisique du processus de perte d'énergie dans le cas d'une perte simple :

- (1) ionisation d'un niveau haut de la bande de valence par un électron incident d'énergie E_p
- (2) l'électron expulsé passe ici au bas de la bande de conduction. L'électron primaire est diffusé avec une énergie $E_{finale} = E_p - (E_c - E_v)$

1.2.2 Analyse

Pour extraire les informations du fond continu, il est d'usage d'exploiter le signal correspondant à $-E \cdot d^2N(E)/dE^2$. On travaillera ici en mode comptage d'impulsions qui permet d'analyser directement le produit de l'énergie cinétique par la distribution des électrons secondaires récoltés ($E \cdot N(E)$) rendant l'exploitation et la compréhension des spectres plus

simple [11]. Le gros avantage est surtout de travailler avec des courants d'électrons primaires très faibles ($<1\text{nA}$), réduisant ainsi la dose d'électrons bombardant le film moléculaire.

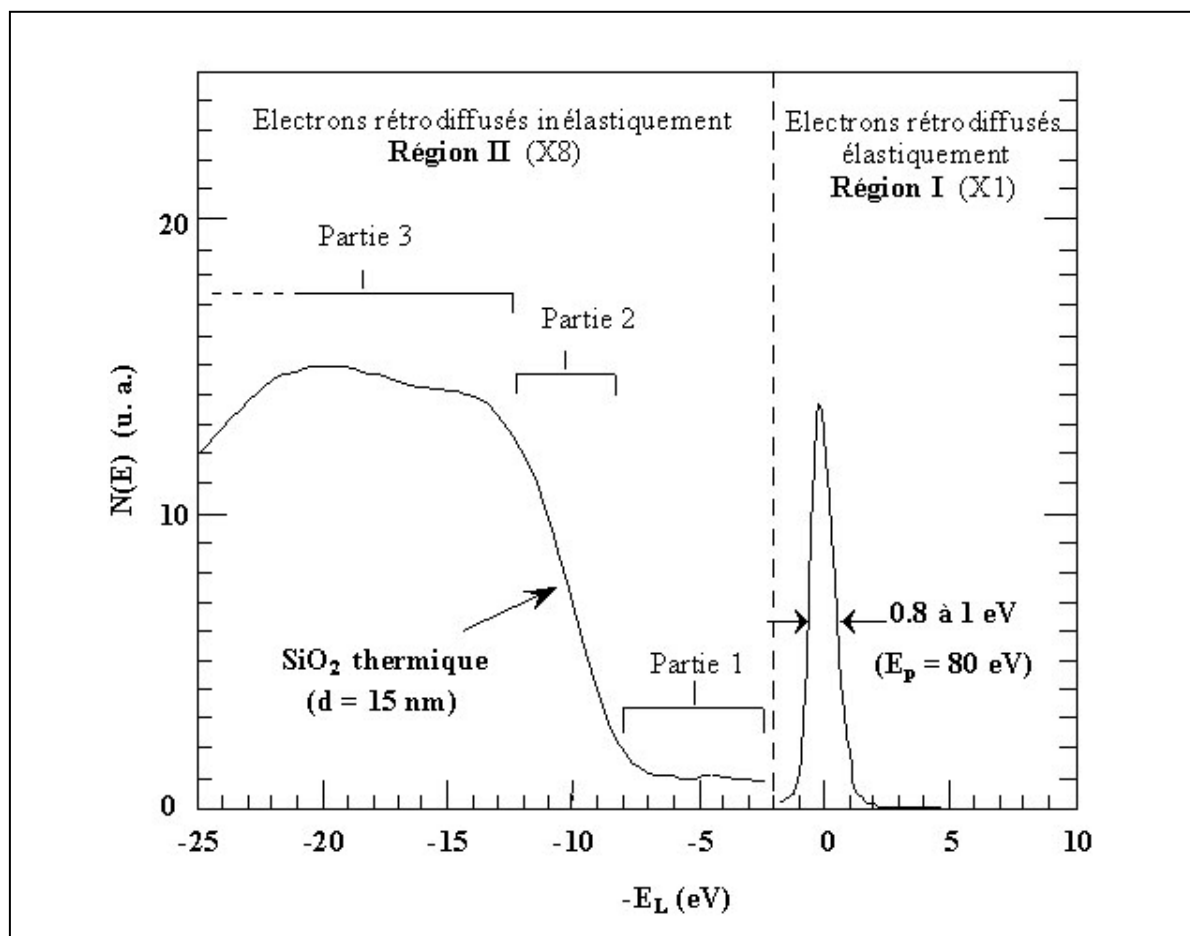


Figure 1.5 : Distribution en énergie des électrons secondaires d'un film de SiO₂ thermique ($d = 15 \text{ nm}$) [12].

Nous donnons en exemple sur la figure 1.5 la distribution $N(E)$ en fonction de l'énergie perdue E_L par les électrons incidents rétrodiffusés par un film de SiO₂ thermique, après collision avec la cible. Notons que le spectre brut a subi auparavant un lissage numérique et une division par E . Le spectre REELS peut être décomposé en deux régions distinctes :

- La première région (région I) correspond au pic élastique. Les électrons ont été rétrodiffusés élastiquement ce qui signifie qu'ils n'ont donc pas perdu d'énergie. C'est le processus d'interaction le plus probable, le pic élastique est donc le plus intense, dans la gamme d'énergie considérée. C'est ce domaine d'énergie qui est exploité par la technique de

diffraction d'électrons lents (paragraphe 1.3). Par souci de clarté, il n'est pas représenté sur les spectres de perte. Son énergie est prise comme origine des énergies de perte E_L .

- La deuxième région (région II) qui correspond aux électrons primaires ayant subi une collision inélastique, peut être divisée en trois parties :

- * La partie 1 met en jeu des pertes d'énergie relativement faibles (quelques eV). Elle correspond à des transitions électroniques entre le haut de la bande de valence (HBV) et des états localisés dans la bande interdite ou des transitions entre ces états et le bas de la bande de conduction (BBC).
- * La partie 2, représentant des pertes d'énergie intermédiaires, correspond à des transitions entre le HBV et le BBC. Si l'on considère un cristal isolant parfait, c'est à dire sans défaut, il n'y a pas d'état dans la bande interdite du matériau : la bande de valence est pleine, la bande de conduction est vide. Les premières pertes seront produites par interaction des électrons incidents avec les électrons du HBV du solide. Ces électrons seront excités vers le bas de la bande de conduction si l'énergie primaire atteint et dépasse légèrement celle de la largeur de la bande interdite.

De façon similaire, dans le cas d'un cristal semi-conducteur organique, les premières pertes d'énergie sont caractéristiques d'une excitation des électrons du dernier état plein de la bande HOMO vers le premier état vide de la bande LUMO. Par conséquent, la différence d'énergie entre les électrons rétrodiffusés élastiquement et les premières pertes donnent en théorie la valeur de la largeur du gap HOMO-LUMO du matériau.

Il est cependant nécessaire de nuancer cette approximation avec une description plus réaliste des matériaux, des niveaux supplémentaires d'origines diverses pouvant être également générés à l'intérieur du gap HOMO-LUMO : niveaux discrets associés à des liaisons pendantes, niveaux localisés associés au désordre (structural et/ou de composition), niveaux polaroniques introduits par des charges localisées dans le réseau (bandes polaroniques caractérisées par un transport spécifique) et/ou niveaux pièges.

La structure réelle des solides organiques influe directement sur les propriétés de transport de ces matériaux : les défauts introduisant des niveaux discrets auront pour effet de réduire la mobilité des porteurs de charges et donc, de réduire la conductivité. On s'attend à obtenir une largeur de gap plus faible que celle du « HOMO-LUMO » compte tenu de l'élargissement des bandes et de l'existence des niveaux pièges discutés plus haut.

* La partie 3 correspond à des pertes d'énergie plus importantes, de quelques dizaines d'eV, qui peuvent être attribuées à des transitions entre états étendus de la BV et de la BC, ou à des oscillations collectives d'électrons (plasmons de volume et de surface).

Durant notre étude, nous nous sommes essentiellement intéressés à la partie 2 de la région II qui est associée à la signature de transitions du haut de la bande de valence vers le bas de la bande de conduction. Pour les semi-conducteurs organiques, les énergies mises en jeu sont typiquement inférieures à E_g , différence d'énergie entre la HOMO et la LUMO (voir Chap 2). Les pertes d'énergie de la figure 1.5 ont été réalisées sur de l'oxyde de silicium, dont la largeur de bande interdite permet de différencier la région I de la région II. Dans le cas de films organiques, la valeur du gap HOMO-LUMO est beaucoup plus faible ($<3-4\text{eV}$) et la partie 2 de la région II se retrouve accolée au pic élastique, l'extraction des pics de pertes devenant plus complexe.

En toute rigueur, un spectre brut comporte des pertes simples et des pertes multiples, plusieurs processus pouvant avoir une même énergie d'activation. Il faut donc identifier le type de pertes (simples ou multiples) des différents pics constituant le spectre enregistré afin d'évaluer l'énergie d'activation des pertes observées. Un algorithme développé par Touggard et al. [13] permet d'extraire les pertes simples. Il montre de plus qu'un spectre expérimental de REELS est essentiellement constitué de pertes simples pour une valeur de E_L n'excédant pas environ 20 eV. Etant donné que nous nous intéressons essentiellement aux valeurs du gap de nos films, qui sont bien inférieures à 20 eV, nous n'utilisons donc pas ici cet algorithme pour extraire le spectre de pertes simples et nous présentons les spectres bruts qui ont uniquement subi le traitement numérique illustré ci dessous par les figures 1.6 (a), (b), (c), (d) et (e) :

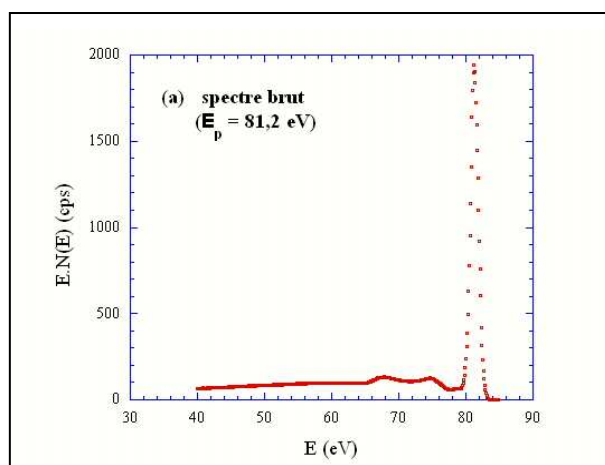
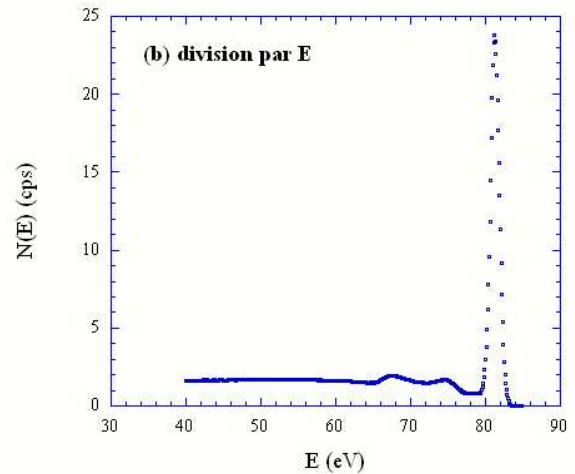
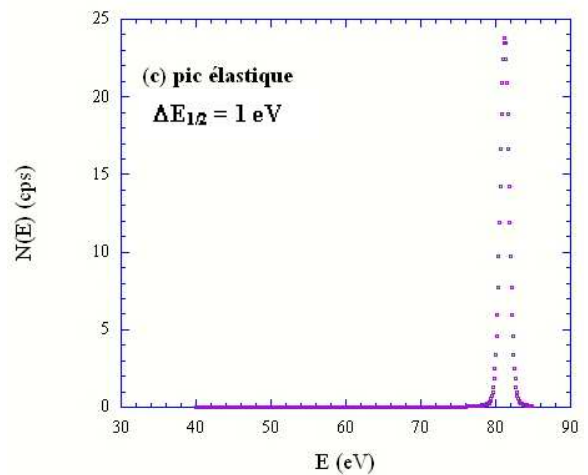


Figure 1.6 (a) : Distribution en énergie des électrons secondaires d'un film constitué de environ 8 monocouches (MC) (3,2 nm de dépôt) de PTCDI (spectre brut - $E_p = 81,2\text{ eV}$, mode comptage d'impulsions).

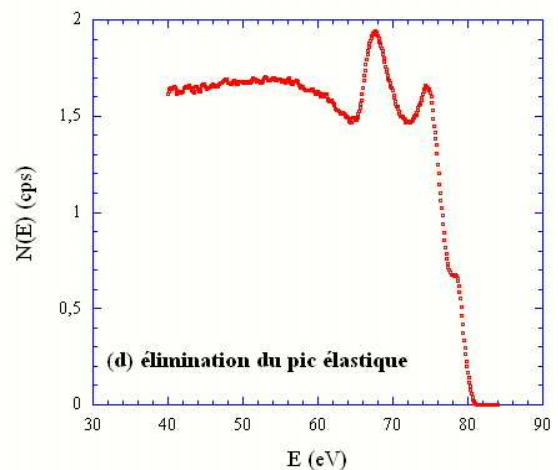
- Le spectre brut est tout d'abord divisé par E afin d'obtenir la distribution $N(E) = f(E)$, où E est l'énergie cinétique des électrons et N(E) le nombre de coups comptés à l'énergie E (figure (b)).



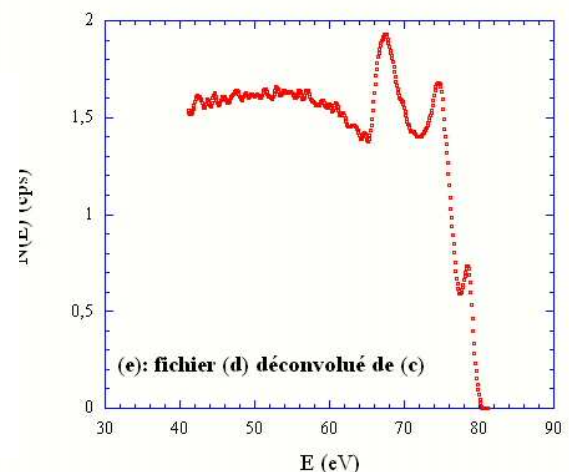
- Le pic élastique est ajusté par une combinaison de fonctions gaussiennes et lorentziennes (fonctions de Voigt), ce qui permet de déduire la résolution du CMA pour cette énergie primaire (figure (c)).



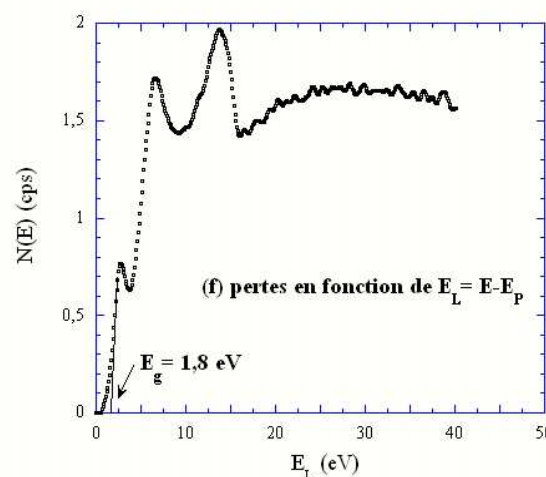
- Nous retranchons alors au spectre global le pic obtenu par cet ajustement (figure (c)). On obtient alors le spectre de la figure (d)



- Afin de nous affranchir de la résolution énergétique médiocre du CMA ($\Delta E_p/E_p$ de l'ordre de 1%), nous effectuons une déconvolution numérique du spectre de pertes (d) par le pic élastique ajusté (spectre (c)). on obtient le spectre de pertes (e).



- Nous effectuons enfin un changement d'abscisse en posant $E_L = E_p - E$ et nous prenons la partie de pente négative maximale supposée linéaire et nous l'extrapolons jusqu'au zéro (spectre (f)).



Comme il est admis dans la littérature [14], l'intersection de cette droite avec l'axe des énergies E_L nous donne alors la valeur E_g . Nous supposons que l'incertitude sur la mesure de E_g n'est due qu'à l'erreur commise lors de la régression linéaire sur l'ordonnée à l'origine (déviations standard).

Contrairement à certains autres analyseurs (comme les analyseurs hémisphériques) qui peuvent travailler à résolution énergétique constante ($\Delta E_p = \text{cte}$), c'est le rapport $\Delta E_p/E_p$ qui est quasi-constant pour un CMA (ΔE_p représente la largeur à mi-hauteur du pic élastique). Nous avons mesuré un rapport $\Delta E_p/E_p \sim 1.10^{-2}$ pour notre CMA à basse énergie. Or, $\Delta E_p/E_p$ diminue quand E_p augmente (le rapport vaut 3.10^{-3} pour $E_p = 1000 \text{ eV}$). On aurait donc intérêt à augmenter l'énergie pour diminuer ce rapport. Cependant, augmenter E_p revient à augmenter la profondeur sondée et à avoir un ΔE_p plus grand. On opte généralement pour une énergie E_p de l'ordre de 100 eV correspondant à un l.p.m.i. minimal (le l.p.m.i. ré-augmente en dessous de 40 eV) avec un ΔE_p de l'ordre de 1 eV. Ce critère de choix est vrai quel que soit le type de film. En effet, même si la spectroscopie de pertes d'énergie en mode réflexion est une technique de surface, elle n'en sonde pas moins une épaisseur de quelques angströms ($E_p \sim 100 \text{ eV}$) à plusieurs nanomètres selon l'énergie des électrons primaires ($E_p < 40 \text{ eV}$ ou $E_p > 100 \text{ eV}$).

Sachant que le l.p.m.i. présente un minimum entre 40 eV et 100 eV, nous avons choisi une énergie primaire répondant aux deux critères précédemment décrits, soit environ 80 eV.

L'étude des propriétés électroniques des solides cristallins comme des solides amorphes fait souvent appel à l'absorption optique. Cette technique sonde le volume et donne

la partie imaginaire de la constante diélectrique complexe du matériau $\text{Im}(\epsilon)$, avec $\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2$ (ϵ_1 et ϵ_2 dépendant de l'énergie des photons incidents).

La spectroscopie de pertes d'énergie d'électrons permet également d'étudier la structure électronique des solides [15]. En effet, dans le cadre de l'approximation diélectrique, un spectre expérimental est composé de deux termes (chaque terme étant relié aux parties réelle ϵ_1 et imaginaire ϵ_2 de la constante diélectrique)

* Pour les pertes d'énergie subies en volume, la fonction perte d'énergie est donnée par :

$$\text{Im}\left(-\frac{1}{\epsilon}\right) = \left(\frac{\epsilon_2}{\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2}\right) \quad (1.5)$$

* Pour les pertes d'énergie subies en surface par une interface solide/vide, la fonction perte d'énergie vaut :

$$\text{Im}\left(-\frac{1}{\epsilon + 1}\right) = \left(\frac{\epsilon_2}{(\epsilon_1 + 1)^2 + \epsilon_2^2}\right) \quad (1.6)$$

avec $\epsilon = \epsilon(\omega, \vec{k}) = \epsilon_1(\omega, \vec{k}) + i\epsilon_2(\omega, \vec{k})$ (où ω et \vec{k} désignent respectivement la pulsation et le moment, $i^2 = -1$).

Pour l'absorption optique, on a : $\epsilon = \epsilon(\omega, 0)$.

Les expressions 1.5 et 1.6 sont valables dans l'approximation de petits transferts de moments \vec{k} . Cependant, en mode réflexion, le transfert de moment n'est pas négligeable. Néanmoins, dans certains cas (en particulier pour SiO_2 [16]), en comparant la dérivée seconde du spectre expérimental à celle de la fonction perte "optique" $\text{Im}(-1/\epsilon_{\text{opt}})$ calculée à partir des données, on constate une bonne correspondance pour la position en énergie des maxima. Seules les intensités des différents pics observés varient, leur position énergétique et la largeur de bande interdite déduite de ces spectres ne changeant pas. Peu d'études portant sur les matériaux organiques ont été réalisées à l'aide du REELS. Cependant, les pertes en réflexion de films de phtalocyanines ($\text{H}_2(\text{Pc})$, $\text{VO}(\text{Pc})$ et $\text{Pb}(\text{Pc})$), obtenus par sublimation sous vide sur des substrats de Si [17] ainsi que de $\text{Cu}(\text{Pc})$ sur Al [18] présentent tous la même structure et font apparaître des pics dans la gamme des excitations $\pi \rightarrow \pi^*$ en bon accord avec les résultats d'absorption optique en phase gazeuse [19].

Dans ces cas là, on peut comparer les résultats obtenus par la méthode REELS avec ceux obtenus par absorption optique et donc avoir une estimation de la largeur du gap.

1.3 La diffraction d'électrons lents (LEED)

Cette technique repose sur l'analyse spatiale d'électrons rétrodiffusés élastiquement par les atomes d'une surface soumis au bombardement d'électrons monocinétiques [20, 21]. Le diagramme de diffraction obtenu représente le réseau réciproque de la surface et son analyse permet de déterminer la structure cristallographique de la surface étudiée. La faible énergie des électrons employés ($20 \text{ eV} \leq E_p \leq 400 \text{ eV}$) fait que seules les premières couches de surface contribuent à la figure de diffraction des électrons.

1.3.1 Principe

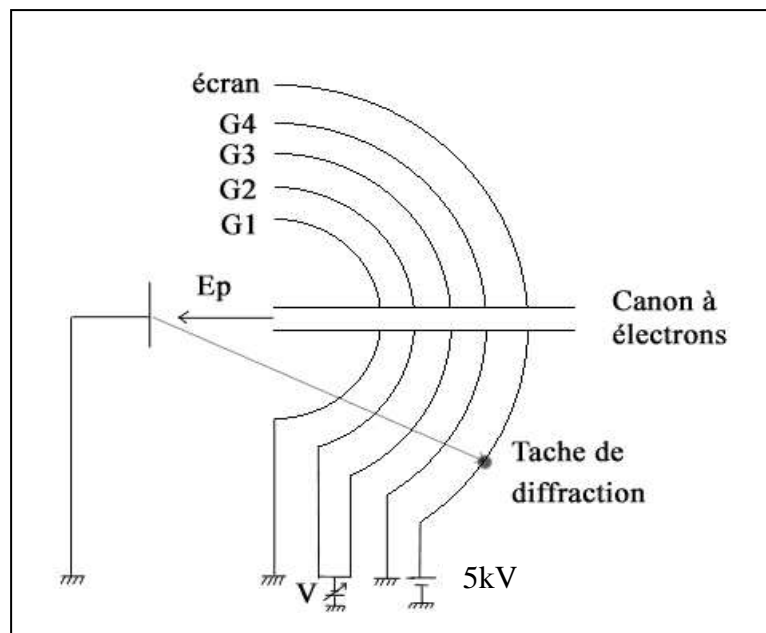


Figure 1.7 : Schéma d'un analyseur à quatre grilles d'un diffracteur d'électrons lents.

L'échantillon est soumis à un faisceau d'électrons monocinétiques ($E < 400 \text{ eV}$). Les électrons rétrodiffusés élastiquement sont filtrés à l'aide d'un analyseur à quatre grilles hémisphériques à champ retardateur : seuls ceux ayant une énergie légèrement inférieure à l'énergie primaire seront à même de passer au travers du filtre. Le filtrage en énergie est

assuré par la polarisation des deuxième et troisième grilles (grilles supprimeuses). Pour éviter tout champ parasite, la première et la quatrième grille sont reliées à la masse.

Les électrons filtrés sont post-accélérés, à l'aide d'un potentiel de 5-7 kV, sur un écran fluorescent pour obtenir le diagramme de diffraction.

1.3.2 Analyse

Pour obtenir une image du réseau réciproque de la surface, il faut que le faisceau diffracté passe par une intersection de la sphère d'Ewald et une tige du réseau réciproque. Dans le cas de l'analyseur à quatre grilles, l'échantillon analysé est placé au centre de la sphère d'Ewald, c'est à dire au centre des sphères délimitées par les grilles concentriques.

A partir de la distance mesurée entre la tache spéculaire et la tache indexée (hk), et, de la longueur d'onde λ des électrons primaires, nous pouvons calculer le paramètre de maille d_{hk} du réseau diffractant :

$$d_{hk} = \frac{R\lambda}{a_m} \quad \text{en } \text{\AA} \quad (1.7)$$

où R représente le rayon de la sphère délimitée par l'écran.

a_m , la distance mesurée entre la tache spéculaire et la tache indexée (hk).

λ , la longueur d'onde associée à un électron d'énergie E :

$$\lambda = \frac{12,26}{\sqrt{E}} \quad \text{\AA}, E \text{ en eV.} \quad (1.8)$$

Dans ce travail, nous n'avons pas réussi avec notre vieil analyseur à quatre grilles à faire diffracter les couches organiques que nous avons déposées. Les paramètres des mailles des couches moléculaires de PTCDI et Pd(Pc) dépassent le nanomètre, et, la longueur de cohérence du faisceau requise pour observer la diffraction n'a pas pu être obtenue.

1.4 La microscopie à effet tunnel (STM)

Depuis le premier instrument développé par Binnig et al. [22], la microscopie à effet tunnel a connu une forte extension de son utilisation, bien au-delà de la simple imagerie.

Basée sur la nature quantique des électrons, elle permet d'obtenir une topographie de la densité locale d'états d'une surface conductrice à l'aide d'une pointe métallique placée à une faible distance.

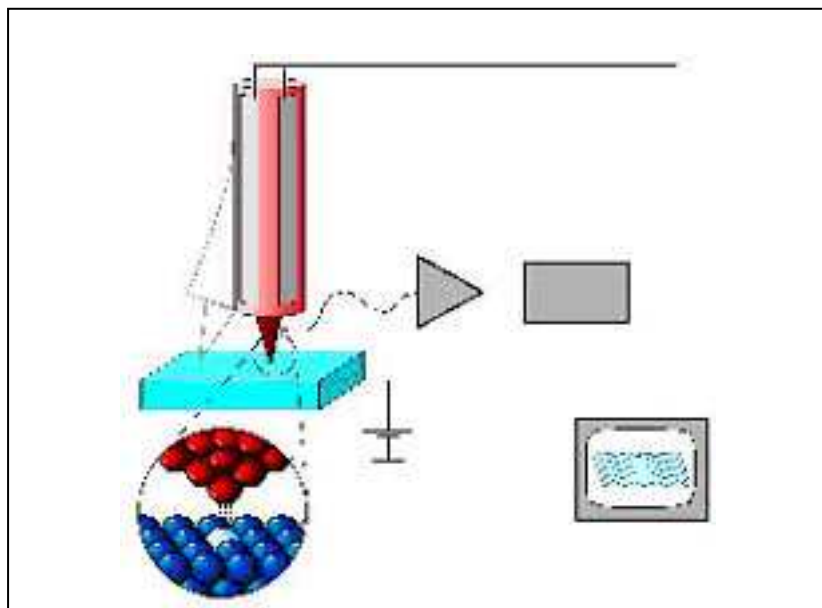


Figure 1.8 : Représentation schématique du fonctionnement du microscope à effet tunnel.

1.4.1 Principe

Comme le montre la figure 1.8, une pointe métallique soumise à un potentiel électrostatique est approchée d'une surface conductrice. Son mouvement est contrôlé traditionnellement à l'aide de trois tubes piézo-électriques. Lorsque la distance séparant les deux éléments est suffisamment faible, les électrons peuvent passer d'un côté à l'autre de la barrière de vide par effet tunnel. Dans ce cas, le courant mesuré est une fonction dépendant à la fois de la nature et de la géométrie de la pointe et de la surface, de la tension appliquée, ainsi que de la largeur de la barrière de vide. En effectuant un balayage dans le plan de surface suivant (x,y) et en réglant la hauteur de pointe z en fonction du courant mesuré, on peut obtenir une image tridimensionnelle de la surface de l'échantillon [22]. C'est la très grande dépendance du courant mesuré en fonction de la distance inter-électrodes qui est à la base de

la très bonne résolution obtenue dans la direction perpendiculaire à la surface et latérale dans le plan de surface. Dans les cas d'une surface métallique propre, une variation de hauteur de 0,1 nm entraîne une variation d'un ordre de grandeur du courant. Ceci n'est pas toujours vérifié dans le cas de couches organiques.

Le microscope à effet tunnel peut être mis en œuvre suivant différents modes de fonctionnement : le mode à courant constant et le mode à hauteur constante.

Mode à courant constant

Dans ce mode, une tension constante est appliquée entre la pointe et l'échantillon. Pour obtenir une image de la surface, on effectue un balayage suivant x et y de la zone à étudier en asservissant la distance pointe-surface au courant mesuré. A partir des tensions de commande de balayage suivant x, y et z, on reconstitue une image isocourant de la surface de l'échantillon. Ce mode de fonctionnement est le plus fréquemment utilisé (surtout lorsque la surface n'est pas lisse), et peut donner une assez bonne vision de la morphologie de surface lorsque celle-ci ne présente pas de grande variation de conductivité.

Mode à hauteur constante

Cet autre mode de fonctionnement consiste à mesurer le courant récolté pour un voltage constant, tandis que le balayage est effectué dans un plan fixé par rapport à l'échantillon. Le contraste de l'image obtenue est alors proportionnel aux variations locales du courant. Ce balayage dans un plan ne peut s'appliquer que pour des surfaces petites et de faible rugosité : la hauteur de pointe n'est plus régulée et celle ci peut entrer en contact avec la surface en étude.

1.4.2 La spectroscopie à effet tunnel (STS)

Dans le cas de deux électrodes planes métalliques séparées par une épaisseur l de vide, le courant I mesuré correspond aux transitions électroniques depuis les états occupés d'une électrode vers les états inoccupés de l'autre électrode. Dans ce cas, pour de faibles tensions V appliquée entre les deux électrodes et pour une température nulle, le courant I est de la forme :

$$I = a.V.\exp(-2.\kappa.l) \quad (1.9)$$

avec :

$\kappa = (2.m.\Phi / \hbar^2)^{1/2}$ est la longueur de décroissance caractéristique d'un état au niveau de Fermi

Φ est la moyenne des travaux de sortie des électrodes,

m est la masse de l'électron,

\hbar est la constante de Planck réduite,

a est une constante.

Dans cette expression, le courant tunnel est directement proportionnel à la différence de potentiel appliquée et dépend exponentiellement de la distance entre les électrodes. C'est cette dépendance exponentielle qui donne son excellente résolution topographique au STM, le courant mesuré provenant essentiellement de l'extrémité de la pointe.

Pour leurs premiers calculs d'images par effet tunnel, Tersoff et Hamann [23] ont assimilé la pointe STM à une fonction d'onde sphérique. Dans le cas des faibles températures et pour une différence de potentiel entre la pointe et l'échantillon, faible par rapport aux travaux de sortie (<10 mV), le courant tunnel s'exprime [24] par :

$$I \propto V.n_p(E_f).\exp(2.\kappa.R).n_s(E_f, \vec{r}_0) \quad (1.10)$$

avec : \vec{r}_0 est la position de la surface sous le dernier atome de la pointe,

$n_p(E_f)$ est la densité d'états au niveau de Fermi de la pointe,

R est le rayon de courbure de la pointe,

$n_s(E_f, \vec{r}_0)$ est la densité d'états au niveau de Fermi de la surface en \vec{r}_0 ,

Cette relation montre que, pour une tension fixée, le courant tunnel est proportionnel à la densité d'états de la pointe et à la densité locale d'états de l'échantillon sous la pointe au voisinage du niveau de Fermi. Les images STM représentent donc une mesure locale des courbes d'isodensités d'états.

Cependant, cette approximation de faible voltage n'est pas valide pour de nombreuses expériences de STS. Le modèle de Tersoff et Hamann peut alors être généralisé par intégration [25] pour des tensions plus élevées :

$$I \propto \int_0^{eV} n_s(E, \vec{r}_0) n_p(\pm eV \mp E) T(E, eV) dE \quad (1.11)$$

où : $n_s(E, \vec{r}_0)$ est la densité d'états au niveau de Fermi de l'échantillon en \vec{r}_0 ,

$n_p(\pm eV \mp E)$ est la densité d'états de la pointe,

$T(E, eV)$ représente le coefficient de transmission "tunnel" d'un électron d'énergie E à travers la barrière de vide.

Afin de préciser les paramètres physiques associés au courant, Feenstra et al. [26] ont effectué un ensemble de mesures $I(V)$ sur la face (111) du silicium pour différentes distances pointe - surface. Ils ont montré qu'à partir de l'expression de la dérivée du courant, il est possible de déterminer la densité d'états locale de l'échantillon sous la pointe.

Pour arriver à ce résultat, Feenstra considère un état de surface d'énergie E par rapport au niveau de Fermi de la pointe et de vecteur d'onde k . La densité d'états de cette dernière décroît dans le vide suivant l'inverse d'une longueur caractéristique $\kappa = (2m \cdot \bar{\Phi} / \hbar^2 + k^2)^{1/2}$. Dans cette expression, $\bar{\Phi} = [(\Phi_s + \Phi_p) / 2 - E + (eV / 2)]$ est la hauteur effective de la barrière de vide vue par un électron d'énergie E , pour une différence de potentiel V entre la pointe et la surface. Ainsi, les états de vecteur d'onde non nul ont une longueur caractéristique d'atténuation κ qui diminue tandis que ceux de vecteur d'onde proche de zéro (i.e. proche du niveau de Fermi de la pointe) participent majoritairement au courant tunnel. Enfin, la détermination de la densité d'états de la surface à partir de ces courbes $I(V)$ nécessite de considérer un courant tunnel de la forme :

$$I \propto \int_0^{eV} \rho(E) T(E, eV) dE \quad (1.12)$$

avec $\rho(E)$ la densité d'états de surface et $T(E, eV) = \exp(-2 \cdot \kappa \cdot l)$ la probabilité de transmission d'un électron d'énergie E au travers d'une barrière de vide de largeur l .

L'expression (1.12) implique que la pointe est métallique, sa densité d'états ne variant que très peu en fonction de la tension appliquée. En effectuant la dérivée première de l'intensité (1.12) il vient :

$$\frac{dI}{dV} = e \cdot \rho(eV) \cdot T(eV, eV) + \int_0^{eV} \rho(E) \cdot \frac{dT(E, eV)}{dV} dE \quad (1.13)$$

Le premier terme du second membre de l'équation (1.13) est le produit de la densité d'états de l'échantillon et de la probabilité de transmission tunnel pour $E = eV$. Le second terme reflète l'évolution avec le voltage de la probabilité de transmission tunnel dans la couche de vide.

En divisant la conductivité différentielle dI/dV par le rapport I/V on obtient finalement :

$$\frac{dI}{dV} \cdot \frac{V}{I} = \frac{\rho(eV) + \int_0^{eV} \frac{\rho(E)}{T(eV, eV)} \cdot \frac{dT(E, eV)}{dV} dE}{\frac{1}{eV} \cdot \int_0^{eV} \rho(E) \cdot \frac{T(E, eV)}{T(eV, eV)} dE} \quad (1.14)$$

Etant donné que $T(E, eV)$ et $T(eV, eV)$ interviennent aussi bien dans le numérateur que le dénominateur du second membre de 1.14, leur dépendance en fonction de la distance et de la tension appliquée entre la pointe et l'échantillon tend à s'annuler. Cette conductivité différentielle normalisée peut alors s'exprimer simplement par :

$$\frac{dI/dV}{I/V} = \frac{d \ln(I)}{d \ln(V)} = \frac{n_s(eV)n_p(0) + A(V)}{B(V)} \quad (1.15)$$

En admettant que $A(V)$ et $B(V)$ évoluent faiblement avec le voltage, cette méthode permet une mesure de la densité d'états de la surface de l'échantillon.

$$\frac{dI/dV}{I/V} \propto n_s(eV) \quad (1.16)$$

Cette expression simplifiée de la dérivée du courant implique que seuls les états vides (resp. pleins) de la surface participent au courant mesuré pour une polarisation de pointe négative (resp. positive) par rapport à la surface.

La sensibilité du STM à la densité locale d'états permet d'effectuer un transfert d'électrons par effet tunnel dans les états pleins ou vides de surface afin de réaliser une imagerie « chimique » de la surface [27]. Un maximum de courant est obtenu lorsque le niveau de Fermi de la pointe "croise" les états pleins ou vides de surface (effet tunnel résonnant).

La figure 1.9 représente un diagramme d'énergie illustrant l'effet de la polarité de la tension appliquée. Si la pointe et l'échantillon sont suffisamment proches l'un de l'autre en l'absence de polarisation, les niveaux de Fermi sont à l'équilibre (fig. 1.9 (a)). Pour une tension d'échantillon négative, les niveaux d'énergie de l'échantillon sont surélevés par rapport à ceux de la pointe, comme cela est montré sur la figure 1.9 (b).

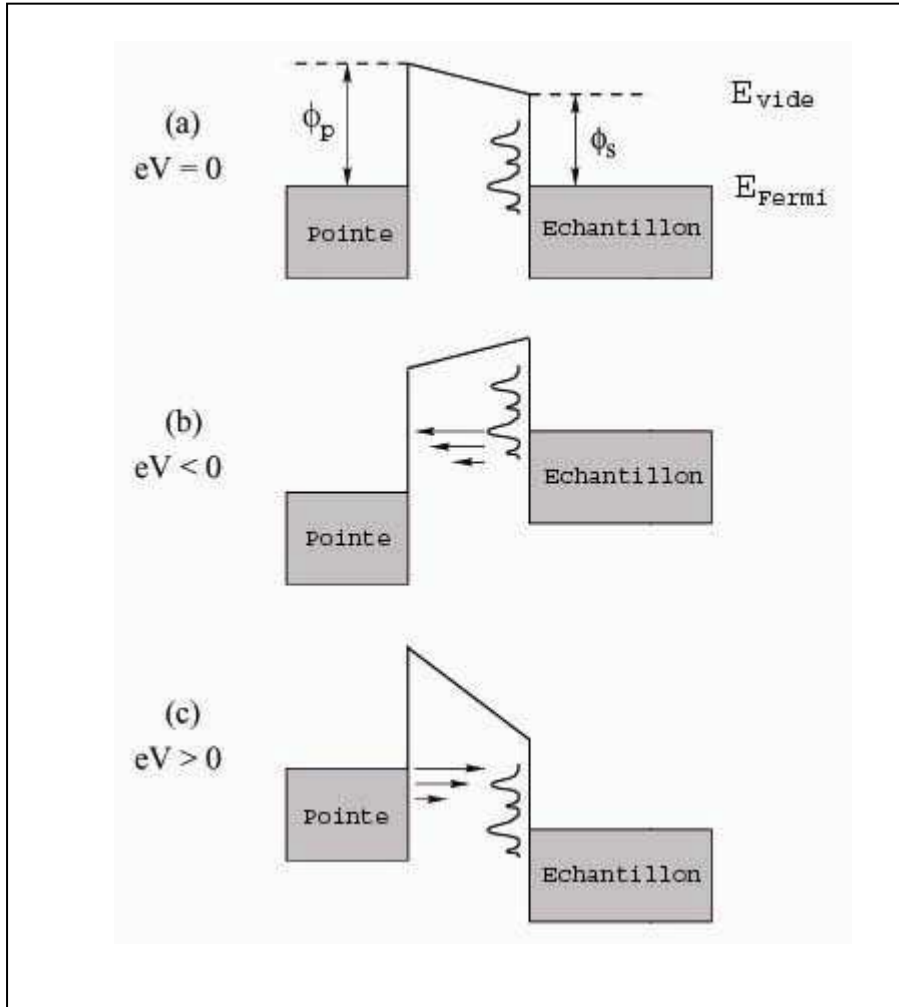


Figure 1.9 : Diagramme d'énergie de la pointe et de l'échantillon : (a) Pointe et échantillon à l'équilibre sans polarisation; (b) polarisation négative de l'échantillon; (c) polarisation positive de l'échantillon (ϕ_p et ϕ_s sont respectivement les travaux de sortie de la pointe et de l'échantillon).

Dans ce cas, les électrons passent par un mécanisme tunnel des états occupés de l'échantillon vers les états vides de la pointe. Pour une polarisation positive de l'échantillon, les niveaux d'énergie de la pointe vont être surélevés (fig. 1.9 (c)) et les électrons passent des états pleins de la pointe vers les états vides de l'échantillon.

Le mouvement de la pointe étant asservi au courant mesuré, la microscopie à effet tunnel ne restituera la topographie de surface que pour des conditions d'imagerie particulières : il faut que la topographie des états électroniques impliqués dans le courant tunnel reflète la topographie de surface. Des effets électroniques, basés sur des différences

locales de conductivité, peuvent conduire à des images réelles mais présentant une forte différence avec la réalité morphologique de la surface.

La nature métallique de la pointe a toujours laissé entrevoir la possibilité d'employer celle-ci en tant que contact pour l'étude des propriétés de transport de molécules isolées adsorbées sur des surfaces métalliques. Cependant, la disparition de la couche de vide séparant la pointe de la surface fait que l'expression du courant tunnel défini auparavant (équation 1.12) n'est plus valable.

S. Datta [28] a élaboré un modèle, basé sur la répartition du champ électrique dans la molécule et la couche de vide, permettant d'expliquer les courbes $I(V)$ obtenues pour différentes hauteurs de pointe sur des couches organiques auto-assemblées. En supposant que les électrodes (pointe et surface) sont planes, à l'image d'un condensateur plan, et, en négligeant les phénomènes de charge à l'intérieur de la molécule, le potentiel électrostatique varie linéairement entre le substrat et la pointe. Le potentiel électrostatique moyen Φ_{mol} appliqué (fig. 1.10) à la molécule, pour une différence de potentiel V appliquée entre les électrodes, s'exprime par $\Phi_{mol} / V = z_{mol}/L$, où z_{mol} et L sont respectivement les distances de la surface du substrat au centre de la molécule et à la pointe.

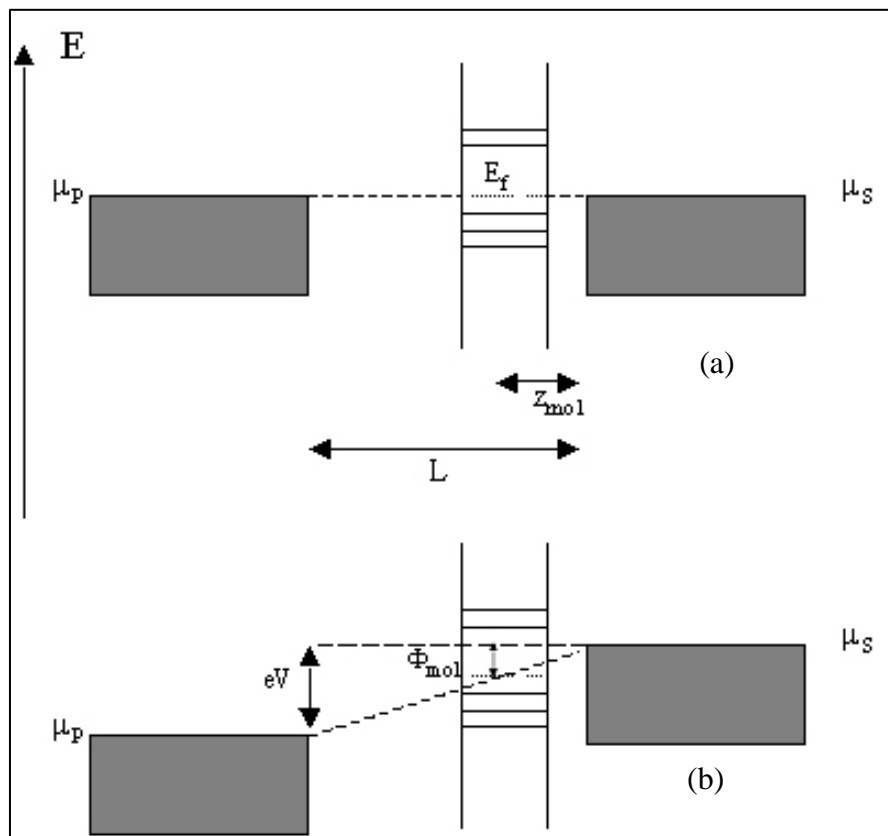


Figure 1.10 :
Diagramme d'énergie de la pointe, de la molécule et de l'échantillon en fonction de la polarité appliquée : (a) en l'absence de tension appliquée; (b) polarisation négative de l'échantillon. Les énergies des orbitales moléculaires sont décalées d'un potentiel ϕ_{mol} .

En prenant le niveau de Fermi E_f à l'équilibre du système en l'absence de polarisation comme référentiel des énergies, l'expression du courant dans un système métal / molécule / vide / métal devient :

$$I = \frac{2e}{h} \int_{-\infty}^{\infty} T_2(E, V) \cdot [f(E - \mu_p) - f(E - \mu_s)] \cdot dE \quad (1.17)$$

où : $T_2(E, V)$ est le coefficient de transmission tunnel de la pointe vers le substrat tenant compte de leurs densités d'états,

$f(E)$ est la fonction de Fermi-Dirac,

$\mu_s = E_f - \eta \cdot e \cdot V$ le potentiel chimique du substrat,

$\mu_p = E_f + (1 - \eta) \cdot e \cdot V$ le potentiel chimique de la pointe,

avec $\eta = V_{mol}/V = z_{mol}/L$ facteur qui décrit la répartition du potentiel électrostatique entre la pointe et la surface.

A des températures inférieures ou égales à la température ambiante, on peut évaluer la fonction de Fermi-Dirac d'un métal par :

$$f(E - \mu_p) - f(E - \mu_s) = \begin{cases} 1 & \text{si } \Phi_P > E > \Phi_S \text{ (et } \Phi_P < E < \Phi_S \text{ suivant la polarité appliquée)} \\ 0 & \text{si } E > \Phi_P \text{ ou } E < \Phi_S \end{cases}$$

Les bornes d'intégration de l'équation 1.17 sont alors remplacées par μ_p et μ_s , soit $-\eta \cdot e \cdot V$ et $(1 - \eta) \cdot e \cdot V$ en prenant $E_f = 0$ pour origine des énergies :

$$I = \frac{2e}{h} \int_{-\eta e V}^{(1-\eta) e V} T_2(E) \cdot dE \quad (1.18)$$

En admettant de plus que $T_2(E)$ est une fonction symétrique, l'expression du courant aboutit à des courbes également symétriques uniquement pour $\eta = 0,5$, ce qui correspond à une molécule placée à équidistance entre les deux électrodes. Dans ces conditions, il est admis que le contact entre la pointe et la molécule est équivalent à celui existant entre la molécule et la surface adsorbante. La détermination des conditions expérimentales aboutissant à ces courbes symétriques est à l'origine d'études sur la conductivité moléculaire [29, 30]. En effet,

dans ces conditions ($\eta = 0,5$) et pour de faibles voltages appliqués [29], l'équation 1.17 devient

$$I = \frac{2e}{h} T(E_f) V = G_0 T(E_f) V \quad (1.19)$$

où G_0 est le quantum de conductance.

Une propriété remarquable de l'équation (1.17) est que, contrairement à l'expression (1.12) du courant tunnel, tel que défini par Feenstra et al. [26], un même état peut contribuer au courant pour une polarisation de pointe positive ou négative, ce qui illustre bien l'équivalence entre la pointe et la surface. Prenons pour exemple une polarisation V : selon Feenstra et al., seuls les états compris entre 0 et eV participent au courant, tandis que selon S. Datta tous les états entre $-\eta eV$ et $(1-\eta)eV$ ont une contribution.

On peut également noter que, pour $\eta = 0$, la relation (1.18) tend vers celle de Tersoff et Harmann (1.11). Cette même relation est à la base du calcul de Feenstra et al. impliquant que le courant tunnel est proportionnel à la densité d'états. Cependant, selon l'hypothèse de S. Datta, la condition $\eta = z_{\text{mol}}/L = 0$ implique un éloignement infini de la pointe par rapport à la surface analysée et ne peut correspondre au cas d'une analyse par STM où les distances doivent être suffisamment faibles pour permettre l'établissement d'un courant tunnel. Le champ électrique appliqué à la molécule durant une expérience d'imagerie est donc non nul et il convient de considérer avec beaucoup de prudence les résultats uniquement basés sur le signe de la polarité de la pointe. L'utilisation d'autres techniques d'analyse de la distribution des états contribuant au courant tunnel apparaît comme nécessaire pour l'analyse des images obtenues par STM.

1.5 Le dispositif expérimental

Les expériences décrites dans ce travail ont été réalisées à l'aide de deux dispositifs à ultra-vide séparés, une valise à ultra-vide assurant la liaison entre les deux.

Un premier dispositif (fig. 1.11) est dédié à la préparation et à l'analyse des échantillons. Il est constitué de plusieurs enceintes ultra-vide séparées par des vannes. Le transfert des échantillons entre les différents bâtis est réalisé à l'aide de cannes de transfert, et de « wobble-sticks » crochets mobiles récupérant les échantillons. Nous avons pu réaliser

dans ce premier dispositif expérimental les travaux préliminaires, tels que la calibration des sources d'évaporation, avant la caractérisation par STM.

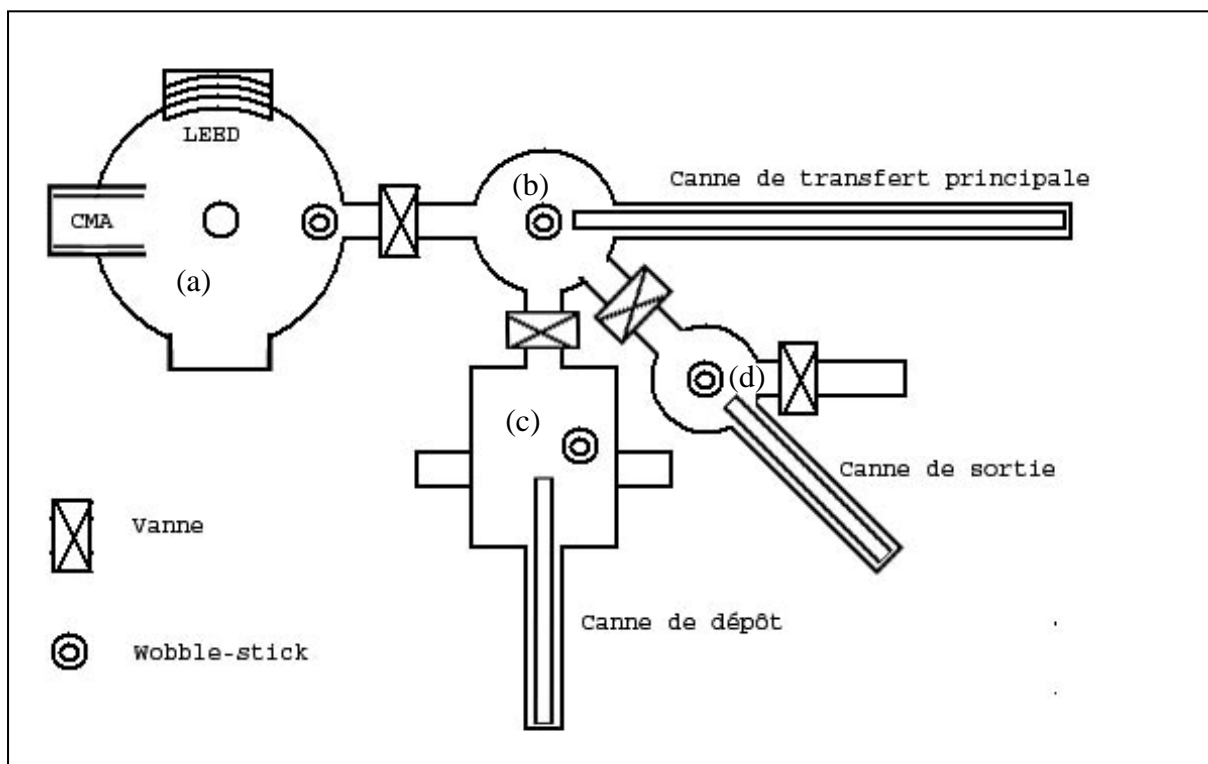


Figure 1.11 : Représentation schématique de la disposition des bâtis d'analyse, de stockage et de dépôt.

Dans une première enceinte (fig. 1.11 (a)), dite « d'analyse », sont disposés les différents analyseurs (CMA et LEED quatre grilles). Un manipulateur équipé d'un système de rotation ($\sim 380^\circ$) permet le positionnement de l'échantillon face au diffracteur LEED, à l'analyseur Auger et à un canon à ions argon (décapage ionique des surfaces). C'est dans cette enceinte que nous réalisons également la préparation des surfaces propres avant dépôt, à l'aide d'un dispositif de bombardement ionique équipé d'un système de pompage différentiel (pompe à diffusion d'huile et pompe turbo-moléculaire) associé à un recuit à l'aide d'un four par rayonnement (fig 1.12) pouvant atteindre 900°C .

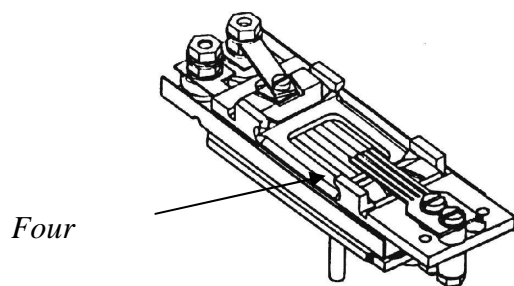


Figure 1.12 : Schéma du support d'échantillon (système OMICRON) équipé d'un four par rayonnement.

Ce dernier est constitué d'un filament de tungstène de deux dixièmes de millimètre de diamètre, enveloppé dans des céramiques, chauffant l'échantillon par sa face arrière. La puissance maximale qu'il peut supporter est de 70 W. Il est alimenté par une alimentation continue 40 V / 3 A (courant limite à ne pas dépasser), réglée en courant/tension.

Un vide résiduel de l'ordre de 1.10^{-10} Torr est maintenu à l'aide d'un groupe de pompes ioniques et d'un sublimateur de titane. Ce vide limite est atteint après un étuvage à une température proche de 150°C pendant 24h, l'essentiel des gaz émis par les parois étant pompé à l'aide d'une pompe turbo-moléculaire, ainsi que d'une pompe à diffusion d'huile.

Une seconde enceinte (fig. 1.11 (b)), dite de stockage, munie d'une canne de transfert, nous permet de stocker les échantillons. Elle constitue également la jonction entre l'enceinte d'analyse, l'enceinte de dépôt (fig. 1.11 (c)) et le système d'introduction (fig. 1.11 (d)). Un groupe de pompes ioniques y assure un vide de l'ordre de 1.10^{-10} Torr en période de stockage, et de 2.10^{-10} Torr durant les dépôts (les bâtis (b) et (c) étant alors en communication).

L'enceinte de dépôt (fig. 1.11 (c)) contient deux évaporateurs (cellules de Knudsen) différents : un évaporateur de Pd(Pc) et un évaporateur de PTCDI. L'échantillon peut y être maintenu à une température comprise entre l'ambiante et 300°C durant les dépôts à l'aide d'un porte-échantillon chauffant. La mise en vide est réalisée soit par le groupe de pompes ioniques du bâti de stockage en ouvrant la vanne les séparant, soit à l'aide d'une pompe turbo-moléculaire. La pompe turbo-moléculaire est utilisée principalement durant l'étuvage des bâtis de stockage et de dépôt, mais aussi durant le dégazage des cellules en raison des pressions élevées atteintes (1.10^{-7} Torr) enregistrées durant ces procédures. Comme cela est indiqué plus haut, durant les dépôts, la vanne isolant l'enceinte de dépôt du bâti de stockage reste ouverte permettant ainsi de maintenir un vide d'environ 1.10^{-9} Torr qui minimise la contamination du substrat.

Un dernière enceinte (fig. 1.11 (d)), équipée d'un sas d'introduction rapide, permet le transfert des échantillons dans la valise ultra-vide. Une pompe turbo-moléculaire nous permet d'atteindre un vide de l'ordre de 5.10^{-8} Torr en quelques heures, vide nécessaire pour ne pas contaminer les échantillons.

Le second dispositif d'analyse externe est celui du STM commun du laboratoire. Il y est maintenu un vide de l'ordre de 1.10^{-10} Torr à l'aide d'un groupe de pompes ioniques. Un système de pompage différentiel permet de récupérer les échantillons disposés dans la valise, sans détériorer le vide résiduel du STM.

Un four de type OMICRON, identique à celui équipant notre bâti de préparation, permet d'effectuer des recuits.

Enfin, la valise à ultra vide est l'élément qui assure la liaison entre les deux. Elle est constituée d'une canne permettant de transférer jusqu'à six échantillons. Fermée par une vanne, celle-ci est maintenue sous vide à l'aide d'un groupe de pompes ioniques dont l'alimentation est constituée par des batteries associées à un convertisseur haute-tension. Cette valise est enfin solidaire d'un système de déplacement vertical, afin de l'aligner à la hauteur du bâti auquel elle est raccordée.

1.6 Procédure de nettoyage des différents substrats

L'obtention de films minces organiques organisés est conditionnée par la qualité cristallographique du substrat. Il nous fallait, pour des raisons évidentes de reproductibilité, choisir un mode de préparation permettant d'obtenir des surfaces faiblement contaminées et présentant une faible rugosité de surface.

Nous avons choisi les procédures suivantes pour le nettoyage de nos échantillons dans le bâti d'analyse :

1/ Pour Pt(111) et Pt(001) :

- La surface est nettoyée pendant 30 minutes par bombardement ionique à l'argon ($E_{ions} = 1500$ eV) sous une pression d'argon de 1.10^{-5} Torr, le courant d'ions mesuré sur l'échantillon étant de ≈ 1.5 μ A. L'échantillon est maintenu à une température de 600°C pour favoriser la ségrégation du carbone. L'argon est entièrement pompé en fin de décapage pour atteindre une pression résiduelle de l'ordre de 5.10^{-10} Torr.

- Une pression de 2.10^{-8} Torr d'oxygène est introduite tandis que la température de l'échantillon est élevée à 750°C pendant 30 minutes. La composition du gaz présent dans l'enceinte est contrôlée par spectrométrie de masse. Ce traitement entraîne la formation de monoxyde et de dioxyde de carbone dont les quantités décroissent au cours du traitement.
- Après pompage de l'oxygène, un recuit à 750°C est réalisé pendant une demi-heure, suivi d'un flash thermique à 850°C afin de désorber l'oxygène excédentaire. L'ensemble de ces traitements thermiques contribue à la restauration de la cristallinité de la surface.
- La température est ensuite abaissée progressivement jusqu'à la température ambiante ($25^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$)

2/ Pour Au(001) :

- Nettoyage de la surface par bombardement ionique ($E_{\text{ions}} = 1500\text{eV}$) pendant une demi-heure, la pression d'argon introduite dans le canon et le courant d'échantillon durant le bombardement sont respectivement de 1.10^{-5} Torr et de $\cong 1.5 \mu\text{A}$. Durant le décapage ionique, l'échantillon est maintenu à une température de 580°C .
- Après pompage de l'argon, un recuit à 600°C pendant 30 minutes est effectué, suivi d'une diminution progressive de la température jusqu'à la température ambiante ($25^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$).
- Une caractérisation par LEED et AES est ensuite effectuée.

Plusieurs cycles de préparation sont parfois nécessaires pour obtenir la qualité voulue : celle qui correspond à la résolution atomique en STM. Cela est particulièrement le cas lors de la première préparation sous vide ou à la suite de dépôts moléculaires épais.

1.7 Procédure de dépôt des couches moléculaires

Voici la procédure suivie pour le dépôt des couches organiques

- Dégazage des sources pendant plusieurs jours avant le dépôt à une température légèrement inférieure à la température de sublimation.

- Transfert de l'échantillon depuis le bâti d'analyse, sur la canne de transfert principale. Dans ce cas, l'évaporateur est porté à la température de sublimation dès que l'échantillon est placé sur la canne de transfert principale.
- Transfert de l'échantillon sur la canne du bâti de dépôt.
- Pour un dépôt à la température ambiante, la canne est utilisée comme support d'échantillon lors de la sublimation des molécules. Pour un dépôt sur un substrat chaud, il faut effectuer un nouveau transfert sur le porte échantillon chauffant, la température de l'évaporateur ne sera élevée que lorsque l'échantillon aura atteint la température voulue.
- Retour de l'échantillon dans le bâti d'analyse afin d'effectuer les caractérisations structurale, physico-chimique ou électronique par respectivement LEED, AES ou REELS.

Les cinétiques de croissance ont été réalisées par dépôts successifs sur le même échantillon. Afin d'estimer l'influence du bombardement d'électrons des sondes d'analyse, l'enregistrement AES est effectué après chaque dépôt sur différentes zones de l'échantillon incluant également des zones précédemment irradiées. Nous n'avons pas observé de variation notable dans la composition chimique déterminée par AES en utilisant les conditions d'enregistrement adoptées dans cette étude.

Compte tenu du temps d'acquisition nécessaire à la l'obtention d'un spectre REELS présentant un bon rapport signal/bruit (~ 60 mn), nous effectuons cette analyse uniquement pour des temps de dépôt correspondant à la formation d'une ou plusieurs monocouches ou d'un film épais.

Le choix de la température de dépôt pour la réalisation des cinétiques de croissance a été dicté par la nécessité de faire croître une monocouche en un temps raisonnable (d'environ 5 minutes). L'étalonnage a été réalisé en orientant l'échantillon face à l'évaporateur concerné et en faisant varier la température de la cellule dans le domaine [T_{ambiante} , 800°]. Les quantités déposées sont ensuite évaluées par AES. Les températures de sublimation adoptées sont finalement de 340°C pour PTCDI et 380°C pour Pd(Pc).

1.8 Le système d'évaporation

Le système d'évaporation (fig. 1.13 (a)) est une cellule de Knudsen comportant un creuset de nitrure de bore entouré d'un cylindre de tantale chauffé par effet Joule. Ce dernier est alimenté par un générateur de courant alternatif pouvant débiter jusqu'à 80 A. Ces fortes intensités sont nécessaires pour effectuer un nettoyage thermique de l'évaporateur.

La température est mesurée entre le creuset et le cylindre chauffant à l'aide d'un thermocouple de type chromel-alumel. Avant d'effectuer tout dépôt, il est conseillé [31] de dégazer l'évaporateur à une température légèrement inférieure à celle de la sublimation, afin d'éliminer les différentes molécules résiduelles issues de la préparation des poudres de phtalocyanine ou de pérylène.

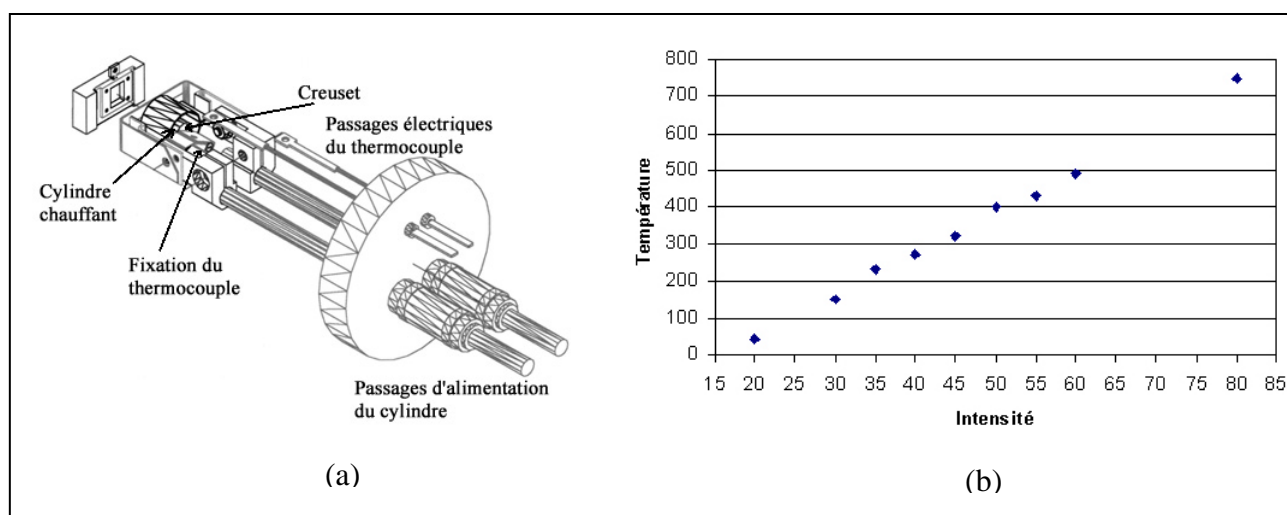


Figure 1.13 : (a) Schéma de l'évaporateur, (b) température de l'évaporateur en fonction de l'intensité du courant y circulant.

Sur la figure 1.13 b est reporté la calibration donnant la température de la cellule en fonction de l'intensité du courant d'alimentation. On remarque que pour atteindre les températures de sublimation précédemment citées, un courant de l'ordre de 40 A est nécessaire.

Bibliographie

- [01] C.C. Chang et G.B. Larrabee, Characterisation of solid surfaces, Eds. Plenum Press-New York-Londre, Chap. 20 (1974) 509 .
- [02] B. Agius, M. Froment, *Surfaces, Interfaces et films minces – Observation et analyse*, Dunod (1990).
- [03] K.D. Childs et al., *Handbook of Auger Electron Spectroscopy*, Third Edition. Physical Electronics Inc., (1995).
- [04] M.P Seah, J. Phys. F3 (1973) 1538.
- [05] C.C.Chang, Surf. Sci. 48 (1975) 9.
- [06] F.C. Frank et J.H. Van der Merve, Proc. R. Soc. London A, A 198, (1949) 205.
- [07] J.N. Stranski et L. Krastanov, Ber. Akad. Wiss. Wien 146 (1926) 797.
- [08] M. Volmer et A. Weber, Z. Phys. Chem. 119 (1926) 277.
- [09] A. Jablonski et S. Tougaard, J. Vac. Technol. A8 (1990) 106.
- [10] H. Raether, Springer Tracts in Modern Physic, Vol. 38, Ed. G. Höler (Springer Berlin) (1965) 1984.
- [11] F. Bart, M. Gautier, F. Jollet et J.P. Duraud, Surf. Sci. 118 (1982) 32.
- [12] P. Poveda et A. Glachant, Surf. Sci. 323 (1995) 258.
- [13] S. Tougaard et I. Chokendorff, Phys. Rev. B 35 (1987) 6570.
- [14] M. Gautier, J. Duraud, L. Pahn Van et M.J. Guittet, Surf. Sci.250 (1991) 71.
- [15] J. Olivier et R. Poirier, Surf. Sci 105 (1981) 347.
- [16] H. Ibach et J. Rowe, Phys. Rev. B 9 (1974) 1951.
- [17] H. Tada, K. Saiki, et A. Koma, Jpn. J. Appl. Phys. (part) 2 28 (1989) L877.
- [18] A. Ruocco, M.P. Donzello, F. Evangelista et G. Stefani, Phys., Rev. B 67 (2003) 155408.
- [19] J.Simon et J.-J. André, *Molecular Semiconductors*, Springer Verlag, Edité par J.M. Lehn et C.W. Rees (1985) p89.
- [20] J.P. Eberhart, *Analyse structurale et chimique des matériaux*, Dunot, Chapitre 12.
- [21] J.B. Pendry, *Low-Energie Electron Diffraction*, Academic press, London et New York (1974).
- [22] G. Binning, H. Rohrer, Ch. Gerber et E. Weibel, Phys. Rev. Lett. 49, (1982) 57.
- [23] J. Tersoff et D.R. Harmann, Phys. Rev. Lett. 50 (1983) 1998.
- [24] R. Weisendanger, *Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy- Methods and Applications*, Cambridge University Press, (1994).

- [25] N.D. Lang, Phys. Rev. B 34 (1986) 5947.
- [26] R.M. Feenstra, J.A. Stroscio et A.P. Fein, Surf. Sci. 181 (1987) 295.
- [27] H. J. Lee et W. Ho, Science 289 (1999) 1719.
- [28] S. Datta et al., Phys. Rev. Lett. 79 (1997) 2530.
- [29] J.G. Kumshmerick et al., Phys. Rev. Lett. 89 (2002) 086802.
- [30] A. P. Labonté, S. L. Tripp, R. Rifenberger et A. Wei, J. Phys. Chem. B 106 (2002) 8721.
- [31] J.-Y. Grand et al., Surf. Sci. 366 (1996) 403.

Chapitre 2 Les semi-conducteurs organiques

La phthalocyanine de palladium (Pd(Pc)) et le pérylène 3, 4, 9, 10 tétracarboxylique diimide (PTCDI)

Les matériaux organiques semi-conducteurs fonctionnalisés suscitent un grand intérêt pour l'électronique moléculaire. Il a été montré que les propriétés de transport de charge dans ces matériaux sont essentiellement contrôlées par des phénomènes de polarisation, ainsi que par les caractéristiques électriques aux interfaces. L'étude des propriétés électroniques des couches minces organiques déposées est donc nécessaire pour la compréhension et l'optimisation des performances des composants organiques. Ces propriétés dépendent en partie de l'empilement et du degré de cristallinité du film organique déposé en fonction du substrat choisi et/ou de l'interaction molécule substrat [01]

2.1 Généralités

Les semi-conducteurs organiques, comme les semi-conducteurs inorganiques, peuvent être soit de type p, soit de type n, suivant le type de porteurs de charge majoritaires de ces matériaux. Les plus largement étudiés sont de type p, même si de plus en plus d'études portent sur les semi-conducteurs organiques de type n. La principale différence entre les semi-conducteurs organiques et inorganiques est la très faible mobilité des porteurs de charge caractérisant les premiers. En effet, cette dernière peut atteindre au maximum $1 \text{ à } 10 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [02], quand on se place dans des conditions optimales de fabrication, alors que dans les semi-conducteurs inorganiques, elle est de l'ordre de $10^3 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [03].

Ces différences sont liées aux faits suivants :

- Premièrement, les atomes des semi-conducteurs inorganiques sont liés les uns aux autres par de très fortes liaisons covalentes, contrairement aux faibles interactions intermoléculaires de type Van Der Waals ou des liaisons hydrogènes des semi-conducteurs organiques.
- Deuxièmement, le transport de charge dans ces deux types de matériau est différent.

Dans les semi-conducteurs minéraux, le transport de charge s'effectue dans les bandes permises. Les interactions fortes entre atomes voisins font que l'on parle de transport délocalisé ou de transport par bandes. Les niveaux d'énergie sont décrits par des fonctions de Bloch en utilisant l'approximation à un électron. Les interactions de type électron-phonon réduisent la mobilité à mesure que la température augmente.

Les lois que peut suivre la conductivité électrique des solides organiques conducteurs ou semi-conducteurs, dépendent notamment des états impliqués dans la conduction. Ils peuvent correspondre à [04] :

- des états délocalisés des bandes de valence et de conduction (bandes HOMO et LUMO en liaisons fortes);
- des états localisés associés au désordre (avec une profondeur des puits de potentiel gouvernée par ce désordre structural);
- des états localisés au voisinage du niveau de Fermi : des mécanismes de transport par saut ou par effet tunnel apparaissent (type HNN ("hopping to the nearest neighbour") ou type VRH ("variable range hopping"));
- des états polaroniques, avec localisation des porteurs dans des puits de potentiel dont la profondeur dépend de l'aptitude du réseau à se déformer. Il en résulte différentes lois en fonction du domaine de température.

La nature des états impliqués dans le transport dépend essentiellement de la position du niveau de Fermi qui est typiquement situé à mi-chemin entre le dernier état occupé et le premier niveau vide. Si le cristal organique est plutôt isolant, la conduction est limitée par la charge d'espace et/ou peut se faire par l'intermédiaire de niveaux pièges (cas des solides organiques non-dopés utilisés dans les OLEDs).

Pour les semi-conducteurs organiques, le nombre d'états localisés et de pièges activés thermiquement limite l'application du modèle de conduction dans les bandes de valence et de conduction aux basses températures [04]. Dans ce cas, la largeur et la forme des bandes de conduction (resp. de valence), formées par l'interaction des niveaux LUMO (resp. HOMO), déterminent la mobilité des électrons (resp. des trous). Plus les bandes sont étroites et plus faible est la mobilité des charges. Quand la température augmente, les largeurs effectives des bandes de transport sont progressivement réduites par l'interaction charge - phonons [04,05]. Compte tenu de la faible constante diélectrique ($\epsilon \approx 3$) des solides moléculaires organiques, la physique décrivant les excitations et le transport de charge dans ces solides est dominée par les phénomènes de polarisation et de localisation [06]. Le transport de charge se fait alors par

l'intermédiaire de polarons, défauts chargés positivement ou négativement. Les polarons sont localisés sur les molécules du réseau cristallin, et se déplacent de site en site par saut tunnel (hopping). Ce phénomène de saut est accentué par les vibrations du réseau (phonons), dont le nombre augmente avec la température : le saut de polarons entre sites du réseau est favorisé par la présence de phonons, et la mobilité augmente donc avec la température [04]. L'énergie d'activation associée à ces sauts est directement liée au recouvrement des orbitales des molécules adjacentes, la mobilité devenant dépendante de la structure du solide moléculaire.

2.1 Notions de structure électronique des matériaux organiques

2.1.1 Formation de structure de bandes dans les solides moléculaires

La structure électronique des matériaux moléculaires est souvent considérée comme proche de celle de la molécule isolée. Afin d'expliquer ce résultat, nous allons décrire le système à partir de ses constituants de base : les atomes.

Dans un atome, le noyau chargé positivement constitue un puits de potentiel pour les électrons par interaction coulombienne. Plusieurs orbitales atomiques se forment dans ce puits. L'état fondamental, c'est à dire celui caractérisé par la plus basse énergie, correspond à l'occupation par l'électron de l'orbitale de plus basse énergie (1s). Si un électron possède une énergie supérieure ou égale à celle du niveau du vide, il peut s'échapper du puits de potentiel.

La figure 2.1 (b) représente la structure électronique d'une molécule polyatomique ou d'une chaîne de polymère. Comme dans le cas de l'atome, les orbitales de plus faibles énergies sont remplies les premières. Le potentiel électrostatique est diminué par la présence des électrons de cœur autour du noyau et on parle alors de potentiel effectif. Les orbitales atomiques (OA) de faible énergie restent localisées dans les niveaux de cœur, tandis que celles d'énergie plus haute interagissent entre elles pour former des orbitales moléculaires (OM) délocalisées.

L'OM de plus haute énergie occupée (HOMO) correspond à l'énergie d'ionisation (I_g) de la phase gazeuse de la molécule. Il en est de même pour l'OM de plus faible énergie vacante (LUMO), qui correspond à l'affinité électronique (A_g) en phase gazeuse.

De la même manière, la formation d'un solide organique à partir de molécules isolées s'accompagne d'une modification de la structure électronique (figure 2.1 (c)). Le

recouvrement des orbitales HOMO des molécules adjacentes entraîne la formation d'une bande de valence, tandis que celui des orbitales LUMO crée la bande de conduction. Dans un solide moléculaire dont les interactions sont de type Van der Waals, le haut de la bande de valence et le bas de la bande de conduction sont localisés sur chaque molécule, contrairement aux semi-conducteurs inorganiques pour lesquels ces mêmes bandes sont localisées entre les sites atomiques.

De fait, si l'on ne considère que le recouvrement des orbitales moléculaires, la structure électronique d'un solide moléculaire est analogue à celle d'une molécule isolée. La partie haute des états occupés et la partie basse des états vacants étant notées HOMO et LUMO en référence aux états moléculaires. Ce schéma de bandes peut être simplifié par la figure 2.1 (d) correspondant à une représentation classique d'une structure de bandes d'un semi-conducteur avec une bande de valence et une bande de conduction.

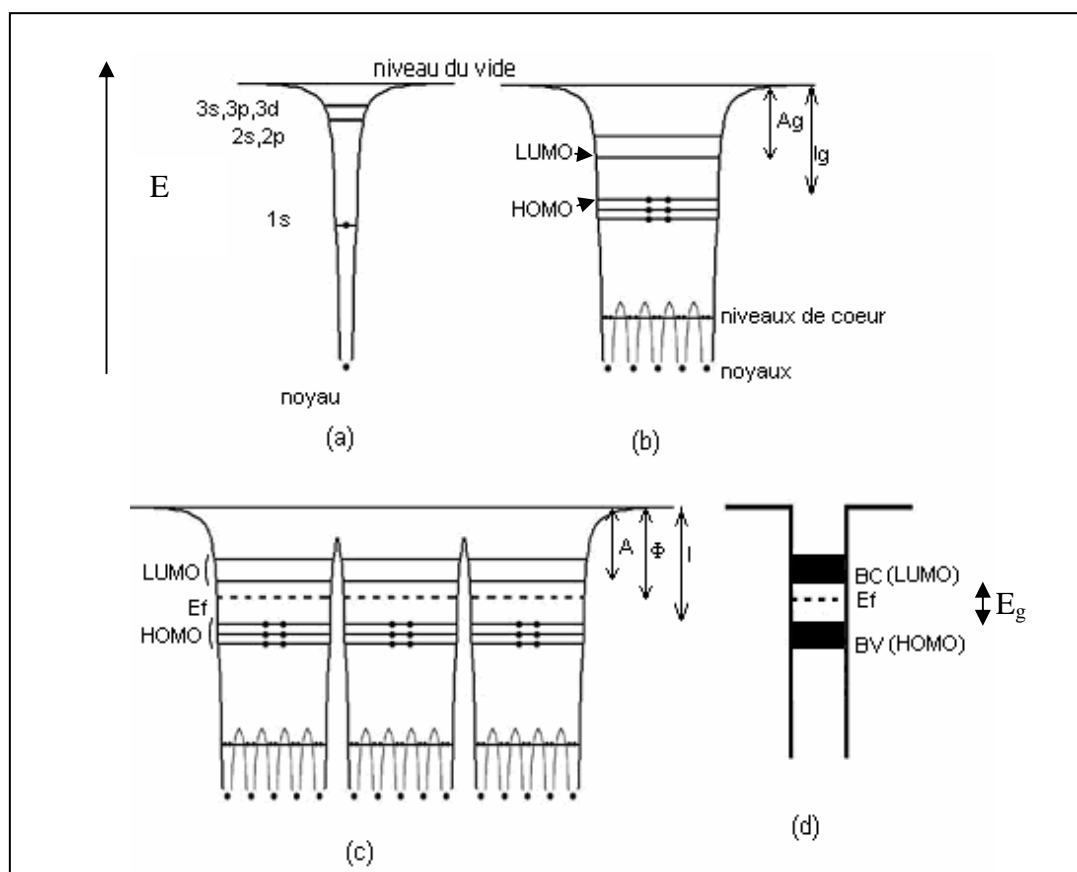


Figure 2.1 : Représentation de la structure électronique avec les puits de potentiel. a) Atome d'hydrogène. b) Molécule polyatomique. c) Solide organique. d) simplification de c). I_g : Energie d'ionisation en phase gazeuse, A_g : Affinité électronique en phase gazeuse, I : Energie d'ionisation en phase solide, A : affinité électronique en phase solide, Φ : travail de sortie et E_g : gap HOMO-LUMO

Comme dans le cas de la molécule isolée, l'énergie d'ionisation (I) et l'affinité électronique (A) du solide moléculaire sont définies, respectivement, comme la séparation en énergie des niveaux HOMO et LUMO avec le niveau du vide. Les valeurs de I et A sont différentes de celles de la molécule isolée, la création d'un ion dans le solide ne nécessitant pas la même énergie. La proximité des autres molécules stabilise l'ion formé, ce qui entraîne une diminution de l'énergie d'ionisation et une augmentation de l'affinité électronique.

Enfin, le remplissage des états électroniques obéissant à la statistique de Fermi-Dirac, nous pouvons également définir un niveau de Fermi E_f , ainsi qu'un travail de sortie Φ du solide moléculaire (différence en énergie entre le niveau de Fermi et le niveau du vide). C'est la position de E_f par rapport au sommet de la bande HOMO et au bas de la bande LUMO qui détermine le caractère p ou n du semi-conducteur. Un matériau dont le niveau de Fermi est plus proche énergétiquement de la HOMO (respectivement LUMO) que du LUMO (resp. HOMO) est de type p (resp. n).

Cependant, cette description n'est valable que pour de basses températures. A température ambiante les interactions entre les électrons et les défauts du réseau créent des niveaux d'énergies à l'intérieur du gap. Dans le cas de matériaux moléculaires, l'association d'un électron et d'une déformation du réseau résulte en un polaron. Ces polarons peuvent être injectés soit par dopage, soit par l'application d'un champ électrique.

Les molécules cycliques possèdent plusieurs structures d'énergies différentes. Celle d'énergie la plus basse représente l'état fondamental, état qui est normalement observé. Lors de l'injection d'un trou (resp. électron), la molécule choisit cependant d'adopter une autre configuration dont l'énergie est légèrement plus importante (resp. plus faible) : son potentiel d'ionisation (resp. son affinité électronique) s'en trouve diminué (resp. augmentée) ce qui stabilise la présence du trou (resp. de l'électron) sur le site moléculaire concerné.

L'étendue de la déformation appliquée au réseau résulte d'un équilibre entre le gain d'énergie dû à un potentiel d'ionisation plus faible et l'énergie supplémentaire nécessaire au changement de résonance de la molécule.

Lors de l'introduction d'une seconde charge, deux situations peuvent se présenter :

- _ Un polaron supplémentaire peut apparaître sur un autre site.
- _ Un polaron déjà présent peut être ionisé pour former un bipolaron (fig. 2.2 (d)).

L'augmentation du nombre de bipolarons provoque le recouvrement des niveaux d'énergie intermédiaires et la création de bandes de bipolarons. La structure de bande qui en résulte est représentée sur la figure 2.3. Cette distinction entre bande de polarons et bande de

la HOMO (ou LUMO) n'est que rarement faite. Ainsi le terme bande du HOMO (resp. LUMO) est couramment employé pour décrire la bande de valence (resp. de conduction) du solide moléculaire, qu'elle prenne, ou non, en compte les polarons.

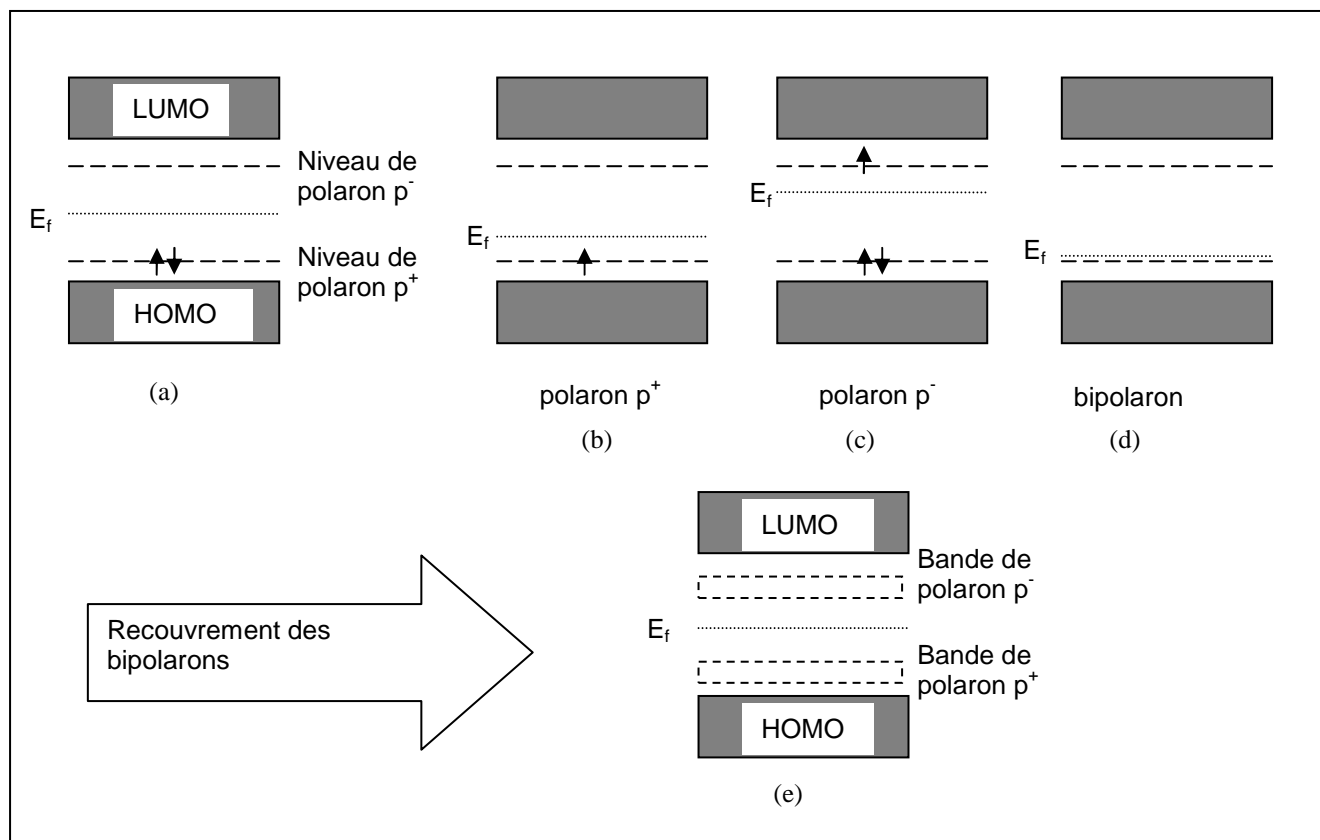


Figure 2.2 : Schéma de principe représentant la formation d'un polaron p^+ (b) depuis l'état fondamental (a), d'un polaron p^- (c) ou d'un bipolaron positif (p^{++}) par ionisation de (b). Le recouvrement des bipolarons mène à la formation des bandes de polarons p^+ et p^- (e).

Les techniques d'analyse UPS (Ultraviolet Photoélectron Spectroscopy) et l'IPES (Inverse PhotoElectron Spectroscopy) sont utilisées pour déterminer respectivement les états pleins (donc la HOMO) et les états vide (donc la LUMO) des solides moléculaires. Cette détermination expérimentale permet de déduire la position des bandes de polarons positifs (UPS) et négatifs (IPES) [06] nécessaires à la détermination du gap de transport de surface. Contrairement à l'absorption optique ou électronique, c'est deux techniques injectent des porteurs de charge. Elles permettent par comparaison avec le gap optique et à l'aide d'ajustements entre les gaps de transport de surface et de volume, de déterminer l'énergie de dissociation d'un exciton (paire électron-trou) en polarons. Cette détermination est primordiale pour le développement technologique de cellules photovoltaïques organiques où l'on désire que l'énergie injectée sous forme de photons soit convertie en porteurs de charge.

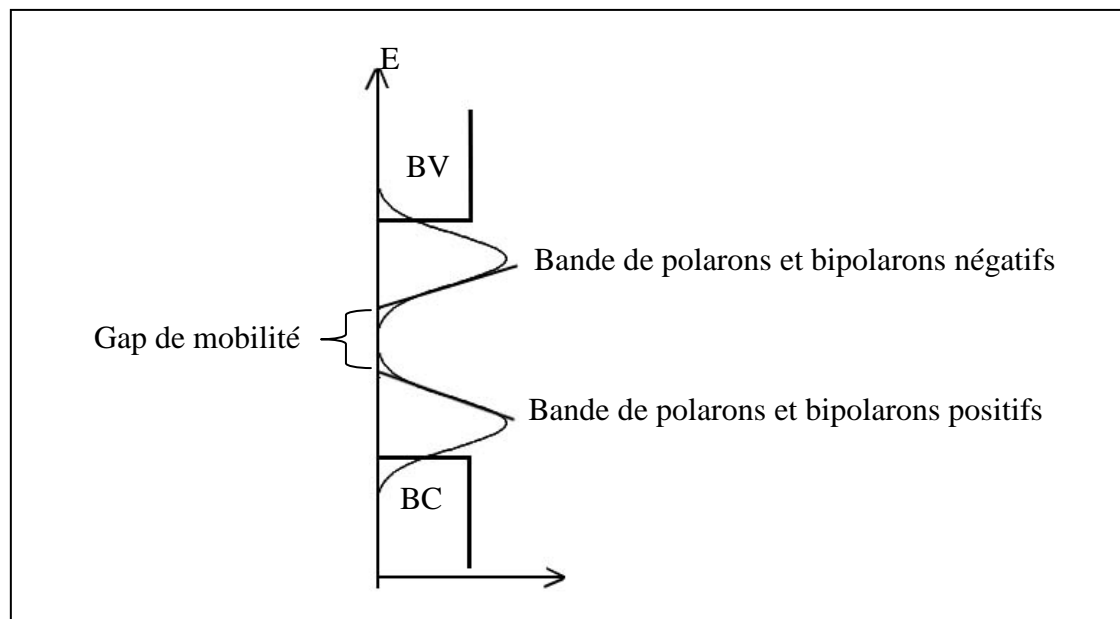


Figure 2.3 : Représentation schématique de la structure de bande d'un matériau moléculaire en tenant compte exclusivement des bandes de polarons et de bipolarons

La détermination du gap de transport se fait alors par l'extrapolation du front descendant de la bande de valence et du front montant de la bande de conduction (fig. 2.3).

La spectroscopie "tunnel" est également une technique employée pour la détermination de la densité d'états au voisinage du niveau de Fermi. Cette technique semble donner des résultats compatibles avec le gap de transport de films minces isolants de MgO déposés sur l'argent [07]. Par principe (voir chap. 1), la STS consiste à injecter dans le matériau moléculaire des électrons (cas où la pointe est chargée négativement) ou des trous (cas où la pointe est chargée positivement). Si le système étudié est un film moléculaire suffisamment épais pour que des polarons puissent se former, une mesure STS réalisée à température ambiante entraîne l'injection de polarons à l'intérieur du film. La structure de bandes déterminée par cette technique correspond pratiquement à la structure de bandes de polarons : elle a été employée pour différents systèmes moléculaires [08, 09, 10, 11] afin de déterminer l'énergie de dissociation de l'exciton, même si l'interprétation exacte des résultats de STS doit être considérée avec beaucoup de précaution.

2.1.2 Gap de transport et absorption optique dans les semi-conducteurs moléculaires

Nous avons vu que le transport de charge à basse température dans les semi-conducteurs organiques peut être décrit par un régime de bandes similaire aux semi-conducteurs minéraux conventionnels. La mobilité des charges augmente avec l'élargissement des bandes issues du recouvrement des orbitales HOMO et LUMO de molécules adjacentes.

D'un point de vue théorique et expérimental, cet élargissement dépend fortement de l'empilement moléculaire [01, 12]. J.L. Bredas et. al [14] ont évalué l'impact de l'empilement sur l'élargissement des bandes de valence et de conduction de différents systèmes π -conjugués (hexabenzocoronène, oligoacènes et pérylène). Pour l'ensemble des molécules étudiées, l'élargissement atteint son maximum pour une configuration co-faciale parfaite des molécules. Dans ce cas, et comme pour la majorité des semi-conducteurs organiques, la mobilité des trous est plus importante que celle des électrons. Cependant, la répartition spatiale et les interactions des orbitales moléculaires font que certaines configurations peuvent favoriser une plus grande mobilité des électrons que celle des trous. Ainsi, la bande HOMO de la molécule de pérylène est énergétiquement plus large que la bande LUMO (respectivement 0.811 eV et 0.564 eV) dans une configuration co-faciale. Cependant, en passant à une configuration similaire à celle observée en volume, c'est la bande LUMO qui est la plus large : sa valeur atteint 0.55eV, à comparer à 0,4 eV pour la bande HOMO. En passant d'une configuration à l'autre, on assiste à un changement du type de porteurs majoritaires.

Une approche similaire a été effectuée pour plusieurs dérivés du pérylène [01] et a permis d'établir une relation mathématique entre le recouvrement des orbitales induit par les différentes configurations géométriques et l'absorption optique observée. Il en va de même de la bande d'absorption optique de métallo-phthalocyanines (M(Pc)) condensées dans les phases α et β [15], pour lesquelles il existe une différence significative du gap optique des deux phases.

Les liaisons faibles de type Van der Waals des composés moléculaires ne favorisant pas le recouvrement des orbitales entre molécules adjacentes (recouvrement qui est à l'origine de la structure de bande des semi-conducteurs inorganiques), les changements de longueur d'onde observés dans le gap d'absorption optique semblent en opposition avec la nature de ces interactions. Cependant, l'importance des phénomènes de polarisation fait que le gap optique de la phase solide est légèrement différent de celui de la phase gazeuse [16]. Ces observations impliquent une stabilisation de l'exciton par la proximité des autres molécules, bien que celui-

ci soit associé à une paire électron-trou sur le même site moléculaire et non à la position des bandes de polarons.

L'élargissement des bandes HOMO et LUMO influe également sur le transport des charges par sauts de polarons. En effet, les bandes de polarons se trouvant à l'intérieur de la bande interdite, la réduction du gap HOMO-LUMO entraîne une diminution de la séparation en énergie entre les bandes de polarons positifs et négatifs.

Dans le minéral, le gap de transport correspond à la différence d'énergie entre le bas de la bande de conduction et le haut de la bande de valence. En raison de la faible valeur des énergies de polarisation des semi-conducteurs inorganiques, ce gap est fréquemment déduit de l'absorption optique. Le gap optique ainsi obtenu correspond à l'énergie minimale nécessaire pour créer une paire électron-trou. L'énergie de dissociation de cette paire électron-trou restant négligeable par rapport à la valeur du gap, le gap optique E_{opt} ainsi déterminé est donc très proche du gap de transport E_t dans les semi-conducteurs conventionnels. Cependant, cette équivalence entre gap optique et gap de transport n'est pas réalisée dans les matériaux semi-conducteurs organiques à cause de l'existence des phénomènes de polarisation.

Le gap d'absorption optique des semi-conducteurs organiques est associé à la formation d'excitons de Frenkel (transition $\pi \rightarrow \pi^*$) [04, 06, 17], c'est-à-dire d'une paire électron-trou localisée sur un même site. Pour obtenir le gap de transport, il faut ajouter à la valeur du gap optique l'énergie nécessaire pour dissocier un exciton, c'est à dire d'une paire constituée d'un polaron chargé positivement (p^+) et d'un polaron chargé négativement (p^-) localisés sur des sites différents [18, 19]. En d'autres termes, l'énergie de liaison de l'exciton est la différence entre le gap de transport E_t et le gap optique E_{opt} .

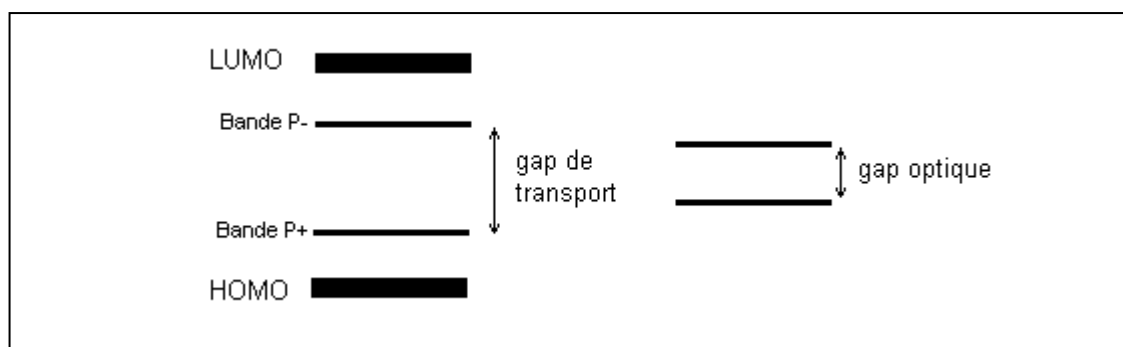


Figure 2.4 : Différence énergétique entre gap optique et gap de transport.

Le gap mesuré par absorption optique pour les semi-conducteurs organiques sous-estime donc le gap de transport. Cette différence est à l'origine de nombreuses incompréhensions dans le domaine des semi-conducteurs organiques, le gap optique étant

utilisé à la place du gap de transport [20, 21]. La détermination de E_t doit donc être réalisée par d'autres techniques d'analyse que la seule technique d'absorption optique.

2.1.3 Interface semi-conducteur organique / métal

Les interfaces entre matériaux organiques et métaux ainsi que les interfaces entre différents matériaux organiques ont suscité beaucoup d'intérêt, principalement pour le développement de composants organiques électroluminescents. En effet, c'est la localisation énergétique des niveaux électroniques des matériaux employés qui contrôle l'injection des charges à l'interface et détermine les propriétés de luminescence [22]. De plus, la compréhension des différents mécanismes associés à la structure électronique de ces interfaces est de première importance pour l'intégration de futurs composants organiques pour l'électronique moléculaire.

Une approche simple du positionnement des niveaux énergétiques d'une interface entre un matériau semi-conducteur et un métal peut être effectuée par analogie avec les semi-conducteurs inorganiques. Elle peut se décomposer en deux parties distinctes : le positionnement des niveaux du vide des deux matériaux à l'interface et la formation d'une courbure de bande à l'intérieur du semi-conducteur organique. Ces deux paramètres vont déterminer les propriétés d'injection de charges à l'interface. Une description plus complète et plus précise de l'interaction entre un métal et un film organique d'épaisseur variable (de la monocouche au film épais) a été publiée par H. Ishii et al. [23]. Celle-ci tient compte des travaux de sortie de surface des métaux : elle est comparée à différents résultats expérimentaux obtenus lors de dépôts moléculaires sur des surfaces métalliques. Dans ce paragraphe, un seul type de système métal/molécule sera décrit. Il correspond à la formation d'une interface entre un matériau moléculaire semi-conducteur ultra-mince et un métal dont le travail de sortie Φ_m est plus grand que celui de la couche organique. Lorsque la distance séparant le semi-conducteur organique de la surface métallique est importante, leurs niveaux du vide respectifs sont alignés. Si la distance les séparant devient suffisamment faible, la couche organique est influencée par le champ électrique du dipôle de surface du métal. Il en résulte la création d'un dipôle d'interface dans la couche organique (fig. 2.5 (b)) et les niveaux d'énergies de cette dernière sont rabaissés dans cette zone interfaciale. L'origine de ce dipôle peut être liée à un transfert de charge entre la couche organique et le métal, à la formation de

liaisons chimiques à la surface du métal, etc... Il apparaît un saut Δ (négatif ici) du niveau du vide (NV) dans la couche dipolaire qui est induite par la formation du dipôle de surface.

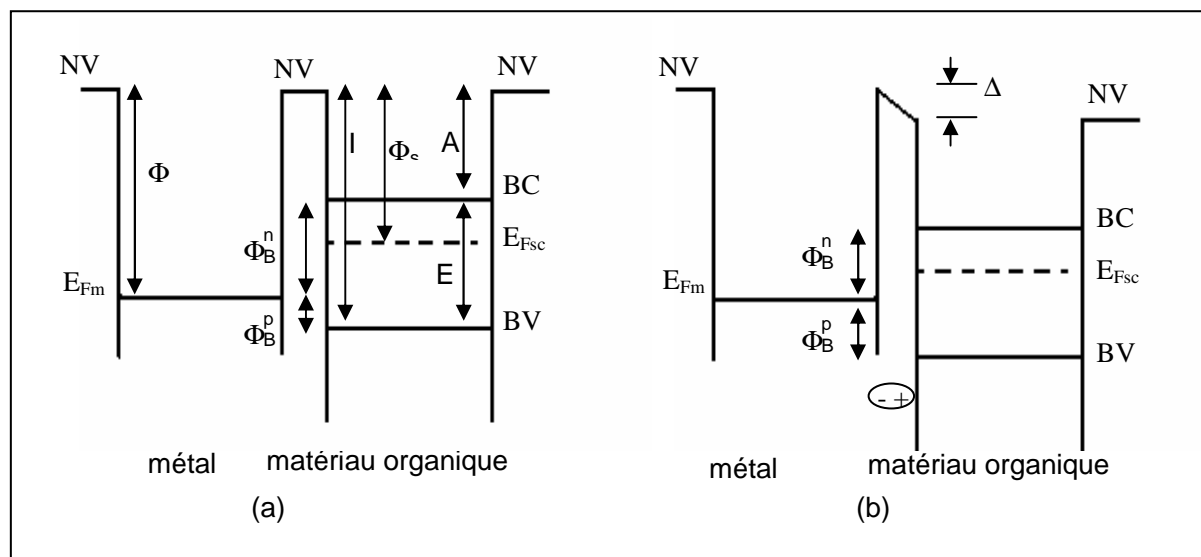


Figure 2.5 : Représentation schématisée de la formation d'un gap interfacial et d'un dipôle de surface lors de la mise en contact d'un métal avec un semi-conducteur organique (d'après H. Ishi et al. [23]) : avant contact (a); le contact étant réalisé, il apparaît un décalage Δ des niveaux du vide lié à la formation d'un dipôle d'interface (b). Les hauteurs de barrière d'injection de trous et d'électrons sont ϕ_B^p et ϕ_B^n (respectivement).

Cependant, ce dipôle suffit rarement à aligner les niveaux de Fermi E_{Fm} et E_{Fsc} et une courbure des bandes peut apparaître dans le semi-conducteur. En effet, les matériaux organiques ont fréquemment des travaux de sortie différents de ceux des métaux et la structure n'est à l'équilibre électrostatique que lorsqu'il y a alignement des niveaux de Fermi de la couche et du métal. Si le nombre total de porteurs libres dans la couche organique est suffisant (couche épaisse ou semi-conducteur), une redistribution des charges au niveau de l'interface s'effectue. Ainsi, si des électrons de la couche organique se déplacent vers le métal, une polarisation négative du métal et positive de la couche organique est attendue. Il s'ensuit une redistribution des porteurs libres de la couche organique et le flux d'électrons ne s'arrête que lorsque l'interface atteint l'équilibre électrostatique.

Dans la zone d'interface, la distribution du potentiel, et donc le travail de sortie, est modifiée par la nouvelle distribution de charges. Il en résulte la formation d'une couche de diffusion dans laquelle les niveaux sont courbés pour aligner les niveaux de Fermi E_{Fm} et E_{Fsc} . L'épaisseur de la couche de diffusion W dépend de différents facteurs comme le potentiel

induit V_{bi} , la constante diélectrique ϵ et la distribution spatiale des niveaux donneur et accepteur du semi-conducteur.

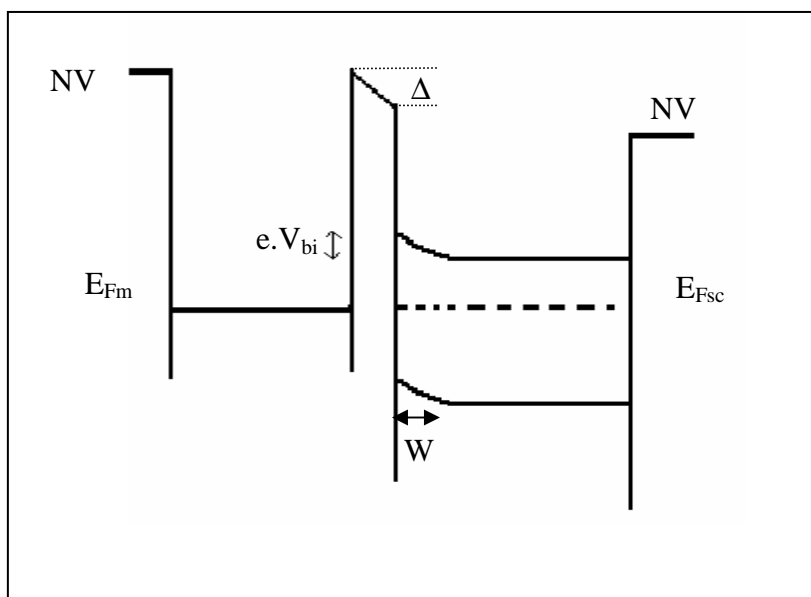


Figure 2.6 : Diagramme d'énergie de l'interface métal / semi-conducteur avec courbure de bande et décalage Δ du niveau du vide.

Il est important de noter que la zone de charge d'espace peut atteindre plusieurs dizaines de microns pour le silicium, alors que celle-ci n'excède pas la vingtaine de nanomètres dans le cas de solides moléculaires [23]. Ceci est dû au fait que l'alignement des niveaux de Fermi n'est possible que si le nombre de porteurs de charges libres est suffisant. De tels porteurs de charges ne peuvent être générés dans les matériaux organiques que par des processus d'origine extrinsèque (défauts d'empilement, exposition à l'air). On peut donc s'attendre, pour des films de faible épaisseur, à une situation où les bandes sont quasiment plates et où seul le dipôle d'interface joue un rôle notable dans la localisation des niveaux d'énergie.

2.2 La phtalocyanine de palladium

La capacité des phtalocyanines à absorber la lumière ainsi que leur grande stabilité thermique et chimique, a pendant longtemps limité leur utilisation aux pigments. Durant les trente dernières années, des efforts considérables ont été fournis afin de comprendre la structure électronique des phtalocyanines, l'un des plus populaires semi-conducteurs organiques. Les phtalocyanines sont ainsi devenues des molécules de choix pour l'étude des solides organiques et sont largement utilisées, entre autre, dans les détecteurs de gaz [24].

Les phtalocyanines sont généralement des molécules de symétrie D_{4h} (fig 2.7). Elles sont constituées de quatre unités isoindoles (c'est à dire d'un benzène accroché à un groupement pyrrole) liées entre elles par des atomes d'azote. Ces liaisons entraînent la formation d'un macrocycle constitué d'une alternance d'atomes de carbone et d'azote. Au centre de ce macrocycle, deux atomes d'hydrogène peuvent se placer en coordination avec les azotes pyrroliques pour former une molécule de $H_2(Pc)$. Un métal de valence II peut également prendre place au centre du cycle et l'on parlera à ce moment là de métallo-phtalocyanines ($M(Pc)$ avec ici $M=Pd$ (fig 2.7 (1))). A l'état solide, les phtalocyanines forment des matériaux semi-conducteurs.

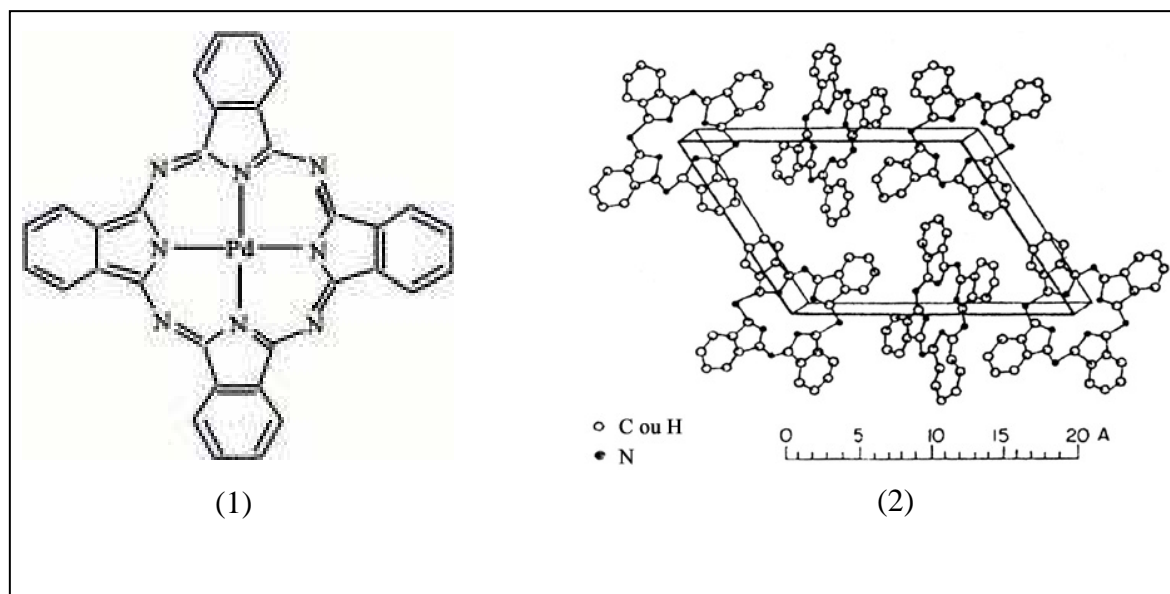


Figure 2.7 : (1) Molécule de $Pd(Pc)$; (2) Orientation des molécules dans la maille élémentaire de la forme cristalline stable β de $H_2(Pc)$.

Les atomes du macrocycle sont liés entre eux par des liaisons covalentes, ce qui explique la grande stabilité de la molécule. L'interaction des OA de valence de l'atome central

avec les orbitales de symétries adaptées des azotes pyrroliques, conduisent à la formation de quatre orbitales liantes.

Le calcul [25] de la structure électronique de $H_2(Pc)$ (fig. 2.8) en phase gazeuse a montré que ses propriétés électroniques sont largement représentatives des cycles benzéniques et pyrroliques la constituant, à l'exception de l'orbitale moléculaire HOMO (figure 2.8). Celle-ci, bien que répartie sur toute la molécule, est essentiellement développée sur les carbones du macrocycle. De plus, des calculs ont montré que le niveau électronique vacant (LUMO) se développait également sur les atomes d'azote de la molécule [26].

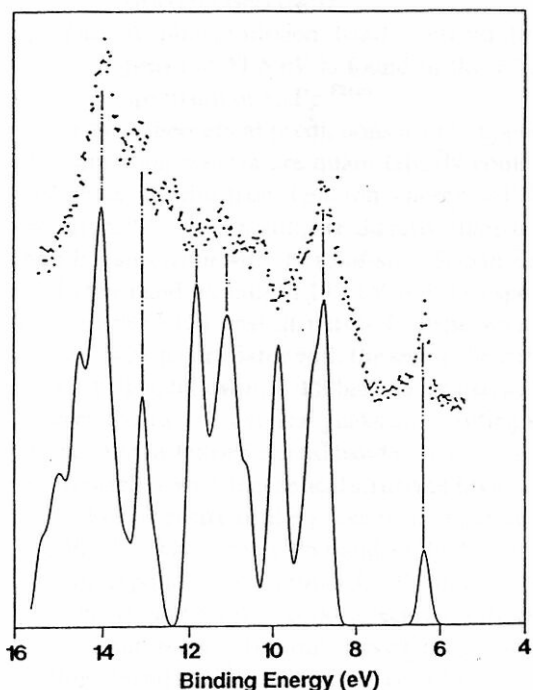


Figure 2.8 : Comparaison entre le spectre de photoémission théorique calculé par VEH (traits pleins) avec le spectre obtenu par UPS de $H_2(Pc)$ en phase gazeuse [25]. Le pic à basse énergie de liaison (<8 eV) est relatif au macrocycle central. Les pics à plus hautes énergies (>8 eV) sont, pour la plupart, liés aux groupements benzéniques et pyrroliques.

Les phtalocyanines cristallisent pour la plupart, dans un réseau monoclinique à faces centrées. Parmi les trois structures polymorphes qu'elle peut adopter, la forme β est la plus fréquente à température ambiante ($H_2(Pc)$, $Mn(Pc)$, $Fe(Pc)$,...).

L'étude de la croissance de couches minces de phtalocyanines montre que l'interaction entre la première couche adsorbée et le substrat joue un rôle essentiel dans la croissance ultérieure de couches ordonnées. En effet, si les dépôts sur des substrats de faible réactivité conduisent à la formation de couches épitaxiées ou quasi-épitaxiées [27-30], les substrats semi-conducteurs comme la face $Si(111)-7\times 7$ empêche toute mobilité nécessaire à l'ordre moléculaire dans la couche [31]. La passivation de cette même surface par hydrogénation, entraîne la formation d'îlots tridimensionnels sans orientation particulière [32]. D'autres surfaces de semi-conducteurs de type III-V ont été employées comme substrat : un bon

rapport entre les paramètres de maille du substrat et de l'adsorbat est nécessaire pour la formation de couches épitaxiées [33, 34]. En général, c'est la forme cristalline α qui est obtenue lors de la sublimation de métallo-phtalocyanines sur certains substrats comme Cu(001) et (111) maintenus à température ambiante [35].

A l'état solide, les phtalocyanines sont des semi-conducteurs dont la largeur de bande interdite, comprise entre 2 et 3 eV [26, 36], varie avec la forme cristalline (α , β et γ) [36]. Les molécules de phtalocyanine interagissent entre elles par des forces de type Van der Waals; de fait, le faible recouvrement électronique mis en oeuvre par ce type de liaison fait que les propriétés électroniques de l'état solide sont proches de celles de la phase gazeuse [37].

Une détermination plus précise du gap optique a pu être réalisée par absorption optique (figure 2.9).

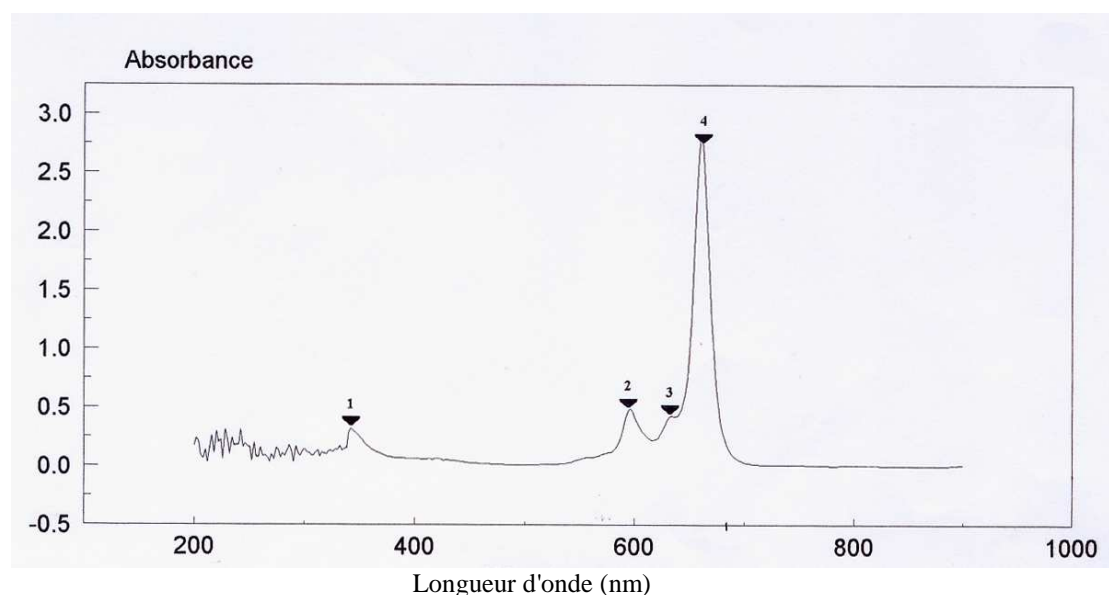


Figure 2.9 : Absorption optique de Pd(Pc) en phase solide (collaboration avec J.C. Mossoyan et M. Deneux-Mossoyan (L2MP)).

Le maximum du pic à plus basse énergie (i.e. de plus grande longueur d'onde λ et noté 4 sur la figure 2.9) est localisé à 1,87 eV ($\lambda = 662$ nm). L'extrapolation du front descendant de ce pic avec l'axe des abscisses donne une longueur d'onde λ de 680 nm, soit 1,82 eV. Cette valeur correspond à l'énergie minimum à fournir au système pour créer une paire électron-trou (exciton). Par analogie avec d'autres phtalocyanines [35], nous pouvons dire que l'ensemble que constituent les pics notés 2, 3 et 4 correspond à la bande "Q" de Pd(Pc) [02].

De la même manière, le pic noté 1 à $\lambda = 342$ nm (3,65 eV) peut être associé à la bande de Soret de Pd(Pc) [02].

Préparation de Pd(Pc)

1,74 g d'urée (0,029 mol), 2,65g d'anhydride phtalique (0,018 mol), 0,5 g d'acétate de palladium ($2,23 \cdot 10^{-3}$ mol) et quelques grains de catalyseur, le molybdate d'ammonium, $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}]$, sont intimement broyés dans un mortier, puis mis dans un réacteur tubulaire en verre, fermé à une extrémité. Le mélange est rapidement chauffé à 90°C, puis progressivement et régulièrement jusqu'à 160°C, température à laquelle se produit la réaction. Il est protégé du dioxygène par un flux d'argon. Au cours du chauffage le mélange réactionnel change de couleur et d'aspect: d'abord ocre, fonçant rapidement, marron puis noir, avec apparition de zones turquoise et pour finir vert très foncé, presque noir. A ce stade on maintient la température à 150°C pendant une demi-heure. On laisse refroidir à température ambiante. On recueille une poudre de couleur vert-noir.

La poudre est lavée successivement à l'eau chaude (80-90°), acétone et méthanol. Elle est ensuite mise en suspension et agitée dans de l'acide chlorhydrique dilué chauffé à 60°C, puis filtrée sur verre fritté et rincée à l'eau distillée jusqu'à neutralité des eaux de lavage. Le même traitement est appliqué avec une solution de NaOH.

Le produit est dissous dans de l'acide sulfurique concentré puis re-précipité par dilution de l'acide avec de l'eau distillée. Il est ensuite filtré sur verre fritté et rincé à l'eau distillée jusqu'à neutralité des eaux de lavage.

Un dernier lavage est effectué à l'aide de toluène, puis le produit final est filtré, rincé à l'éthanol puis séché à l'étuve.

Pour des dépôts en couches minces, Pd(Pc) est sublimé à une température de 420°C sous un vide de 10^{-4} - 10^{-5} Torr et recristallisé dans un tube de quartz soumis à un gradient de température. Ce dernier traitement a pour but d'augmenter la pureté du produit, ce qui est confirmé par spectroscopie infrarouge.

2.3 Le pérylène 3, 4, 9, 10 tétracarboxylique diimide

Depuis leur découverte en 1913 [38, 39] les dérivés du pérylène comme le pérylène 3, 4, 9, 10- tetracarboxylique dianhydride (PTCDA) ou le pérylène 3, 4, 9, 10- tetracarboxylique diimide (Dime-PTCDI) sont intensivement utilisés comme pigments (fig. 2.10). Depuis peu, la possibilité de les utiliser dans des composants optiques et électroniques a suscité de nombreux thèmes de recherche, essentiellement dans le développement de diodes organiques photo-émettrices [40].

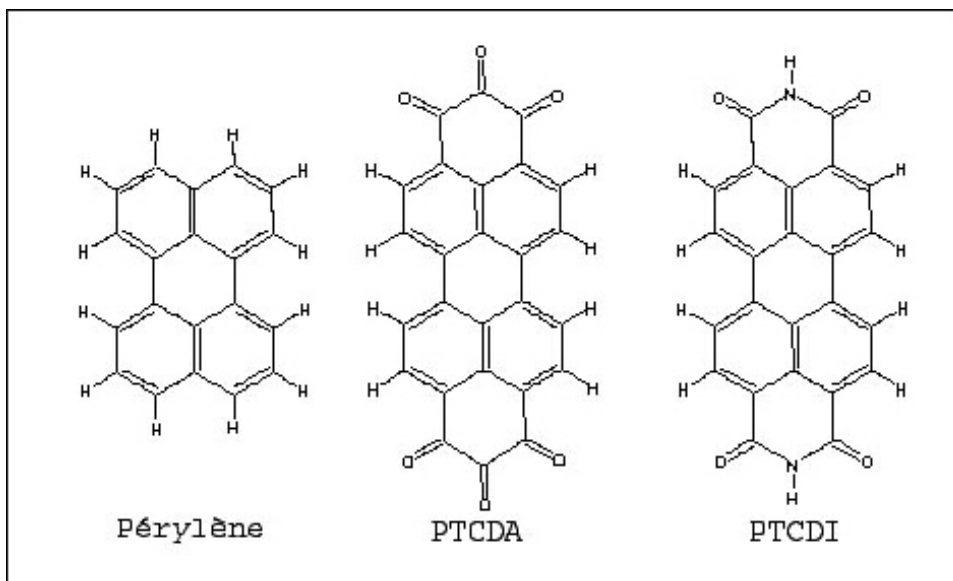


Figure 2.10 : Molécules de pérylène, pérylène 3, 4, 9, 10- tetracarboxylique dianhydride (PTCDA) et de pérylène 3, 4, 9, 10- tetracarboxylique diimide (PTCDI)

La caractéristique la plus remarquable des dérivés imides du pérylène est que leur absorption optique, ainsi que leurs propriétés de transport de charges, changent avec la structure cristalline [01]. Bien qu'il existe peu de différence entre les spectres d'absorption de ses différents dérivés dilués en phase liquide, la couleur du composé à l'état solide change en fonction du recouvrement spatial des noyaux pérylène.

Les dérivés du pérylène ont un avantage indéniable par rapport aux autres composés organiques. Ils ont une faible tension de vapeur et sont stables à de relativement haute température. De fait, ils peuvent être déposés en phase gazeuse sur un substrat sans dissociation des molécules et en minimisant le taux de contamination. En raison de leur grande stabilité et de la possibilité de les évaporer sous vide, le pérylène et ses dérivés sont donc devenus des systèmes modèles pour l'étude des propriétés électroniques de l'interface métal / semi-conducteur organique [41].

Un des dérivés les plus étudiés du pérylène est la molécule PTCDA. Différentes études de croissance de couches minces de PTCDA ont révélé que l'accord paramétrique entre le plan (102) de volume de PTCDA et le substrat joue un rôle essentiel pour la formation de couches épitaxiées. En effet, seuls les dépôts de PTCDA sur les faces (110) et (111) de l'argent [42, 43] ont conduit à la formation d'une couche organisée dont les paramètres sont des multiples entiers de ceux de la maille de surface. Ceux réalisés sur Au(111) [42], Au(001) [44], Cu(110) [45], graphite [46], Si(111)-H [47] et les faces (111) de InAs et InSb [34] mènent à la formation de couches quasi-épitaxiées, c'est à dire présentant un accord paramétrique avec le substrat suivant une seule direction. Le désaccord paramétrique suivant la deuxième direction induit la formation de moirés (ondulation du contraste), identifiés par STM. Dans la majorité des cas, l'observation par STM a montré que PTCDA adopte une structure proche de son plan (102) de volume, grâce à l'établissement de liaisons hydrogène.

Quelques études de la croissance de films de PTCDA par STM pour des recouvrements inférieurs ou très supérieurs à la monocouche ont été reportées [48,49]. On notera que, sur les substrats de Cu(110) et de InAs(001), PTCDA croît suivant un mode de croissance de type Stranski-Krastanov, la première couche étant quasi-épitaxiée.

Enfin, la molécule de PTCDA est une des rares molécules à avoir été étudiée lors du dépôt sur des couches moléculaires ou en co-dépôt avec d'autres molécules. Comme pour le cas des surfaces de faible réactivité précédemment citées (Au, Cu, graphite...), il a été montré que la monocouche de PTCDA adopte la structure du plan (102) du volume après adsorption sur un film constitué d'une monocouche d'hexabenzocoronène déposé sur la surface de Au(111) [50]. Par contre, une monocouche de PTCDA déposée sur 2 monocouches de Cu(Pc) adsorbées sur Cu(001) [51] n'adopte pas la structure du plan (102) volumique : les molécules sont disposées parallèlement les unes aux autres sous forme de rangées dont l'espacement correspond à celui de la couche de Cu(Pc) sous-jacente. Ici, la couche de Cu(Pc) contrôle la structure de la monocouche de PTCDA adsorbé, montrant ainsi que les interactions moléculaires perpendiculaires sont plus fortes que les interactions parallèles dans la monocouche de PTCDA.

De plus, un dépôt de 0,7 MC de Cu(Pc) suivi d'un dépôt de 0,7 MC de PTCDA sur Cu(111) [52] mène, après recuit, à la formation d'une couche mixte épitaxiée. Sa maille élémentaire contient deux molécules de PTCDA pour une molécule de Cu(Pc). La valeur voisine des paramètres des deux réseaux moléculaires en phase solide expliquerait la structure observée du plan de PTCDA. L'inversion de l'ordre des dépôts aboutit à un tout autre résultat :

il y a séparation de phase, les deux molécules formant des domaines séparés, ce qui traduit une plus forte stabilité de la couche de PTCDA.

Le dépôt en couches minces de PTCDI n'a pas fait l'objet de nombreuses études. C. Ludwig et al. [53, 54] ont montré que sur les surfaces de Si(111)-H, HOPG et MoS₂, PTCDI forme des couches quasi-épitaxiées. L'organisation des molécules dans la couche est associée à la formation de liaisons hydrogène par l'intermédiaire des groupements imides. Ainsi, les dimensions des cellules élémentaires de PTCDI sont sensiblement les mêmes indépendamment du substrat choisi.

Afin de pouvoir identifier les structures de PTCDI déposées sur les substrats de Pt et Au, nous avons effectué des mesures de diffraction X à température ambiante sur un monocristal de PTCDI de dimension 0,35 x 0,15 x 0,05 mm³ [55] (collaboration avec J.C. Mossoyan, M. Deneux-Mossoyan (L2MP) et M. Giorgi (service commun de cristallographie de l'Université Paul Cézanne). Ce cristal a été obtenu par sublimation à 450° C sous un vide de l'ordre 10⁻³-10⁻⁴ Torr, à partir des molécules que nous avons utilisées au cours de ce travail. Le système cristallin est de type monoclinique (P2₁/C) et de coordinence 4.

Les paramètres mesurés sont : $a = 4,87 \text{ \AA}$, $b = 14,68 \text{ \AA}$, $c = 11,8 \text{ \AA}$ et $\beta = 113^\circ$.

Une étude précédente [56] de diffraction X réalisée à basse température concluait à des paramètres de maille légèrement inférieurs à nos valeurs et une densité plus importante. Ce résultat peut être imputé aux basses températures employées au cours de la mesure [55].

Nous avons représenté sur la figure 2.11 l'agencement des molécules à l'intérieur de la maille suivant différentes directions cristallographiques. Le schéma 2.11 (a) correspond à une projection suivant le plan (1 2 $\bar{2}$), plan dans lequel seule une molécule sur deux est à plat (fig. 2.11(d)). Elle met en évidence un décalage dans le recouvrement des noyaux de pérylène. Sur la figure 2.11(b) nous avons représenté l'agencement de deux molécules adjacentes établissant une double liaison hydrogène. Les molécules sont tournées d'un angle de 9° par rapport à l'axe $\langle 2 \ 0 \ 1 \rangle$, et la distance les séparant est de 14,4 Å. Cette rotation est nécessaire pour l'établissement des liaisons hydrogène entre l'hydrogène du groupement imide de chacune des molécules avec l'oxygène du groupement carboxylique des molécules adjacentes suivant cet axe.

Comme le montre la projection dans le plan (1 0 2) de la figure 2.11 (d), la structure cristallographique de PTCDI ne présente pas de plan dense similaire au plan (1 0 2) de PTCDA : il existe des plans ((1 2 $\bar{2}$) et (1 $\bar{2}$ $\bar{2}$)) où les molécules sont coplanaires, mais elles sont éloignées les unes des autres, donc le plan correspondant n'est pas dense. La distance

inter-réticulaire (distance entre plans moléculaires) est de 3,325 Å, et l'angle entre les molécules de deux alignements longitudinaux adjacent est de 127,16°.

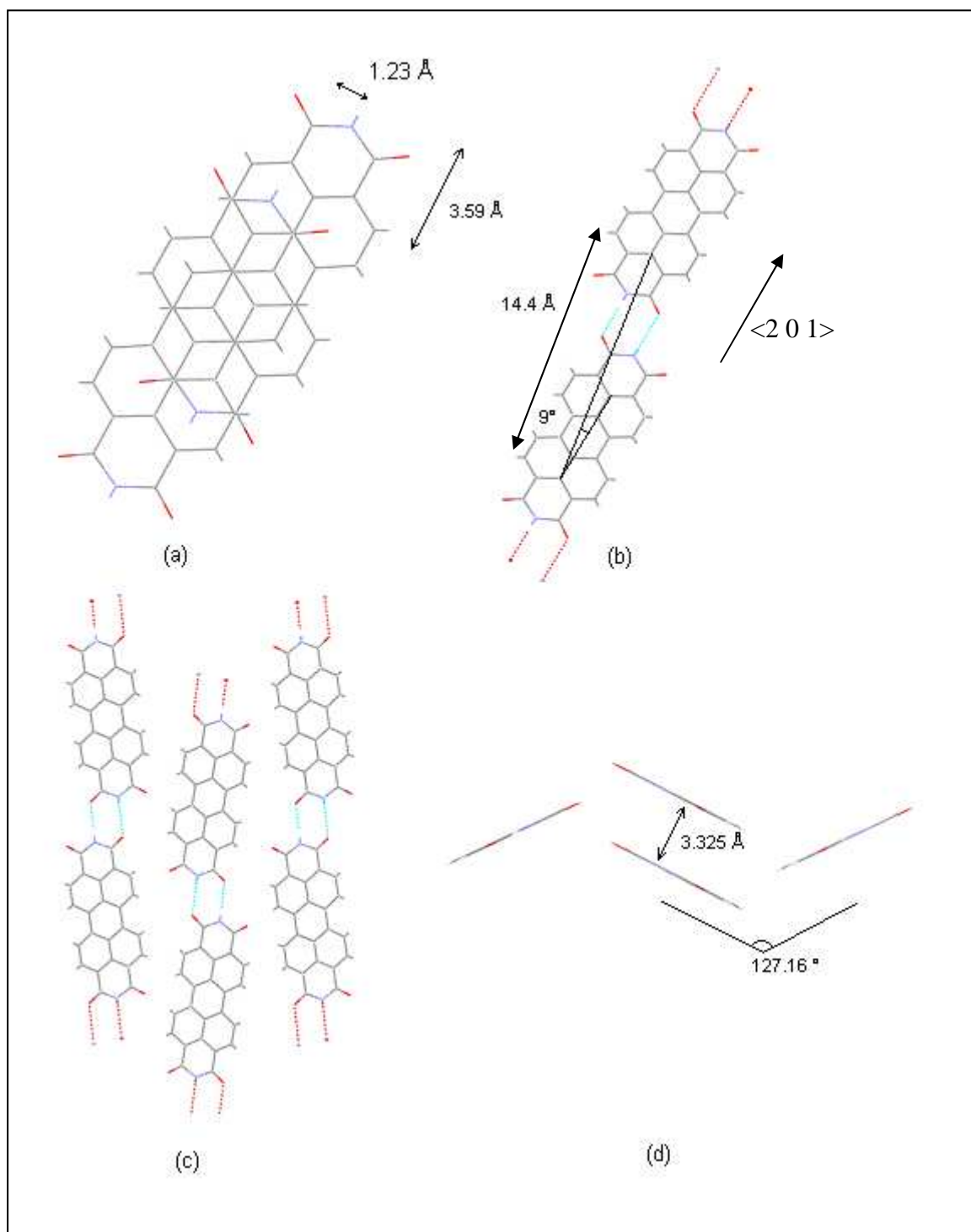


Figure 2.11 : Projection de la maille de PTCDI suivant les plans : (a) et (b) $(1,2,\bar{2})$; (c) $(1,0,\bar{2})$; (d) $(1,0,2)$.

Bibliographie

- [01] P.M. Kasmaier et R. Hoffmann, J. Am. Chem. Soc., 116 (1994) 9684.
- [02] J.Simon et J.-J. André, *Molecular Semiconductors*, Springer Verlag, Edité par J.M. Lehn et C.W. Rees (1985) p89.
- [03] C. Kittel, Physique de l'état solide, 7^{ième} édition, Dunod, p200.
- [04] A. Moliton, "optoélectronique moléculaire et polymère : des concepts aux composants" Collection technique et scientifique des télécommunications, Springer (2003) ISBN : 2-287-00504-8.
- [05] G. Horowitz, R. Hajlaoui, R. Bourguiga et M. Hajlaoui, Synt. Met. 101 (1999) 401.
- [06] I.G. Hill, A. Kahn, Z.G. Soos et R.A. Pascal, Chem. Phys. Lett. 327 (2000) 181.
- [07] S. Schintke et W.D. Schneider, J. Phys. Cond. Matter 16 (2004) R49-R81.
- [08] M. Toerker, T. Fritz et H. Proehl, Phys. Rev. B 65 (2002) 245422.
- [09] M. Toerker et al., Surf. Sci., 491 (2001) 255.
- [10] K. Walzer et M. Hietschold, Surf. Sci. 471 (2001) 1.
- [11] S.F. Alvarado, P.F. Seider, D.G. Lidzey et D.D.C. Bradley, Phys. Rev. Lett. 81 (1998) 1082.
- [12] J. Cornil, D. Beljonne, J.P. Calbert et J.L. Brédas, Adv. Mater. 2001, 13, n° 14, 1053.
- [13] P.M. Kasmaier et R. Hoffmann, J. Am. Chem. Soc., 116 (1994) 9684.
- [14] J.L. Brédas, J.P. Calbert, D.A. da Silva Filho et J. Cornil, PNAS vol. 99, n°9, 5804.
- [15] E.A. Lucia et F.D. Verderame, J. Chem. Phys. 48 (1968) 2674.
- [16] J. Bergowitz, J. Chem. Phys. 70 (1979) 2819.
- [17] M.H. Hennessy, Z.G. Soos, R.A. Pascal Jr. et A. Girlando, Chem. Phys. 245 (1999) 199.
- [18] I.H. Campbell, T.W. Hagler, D.L. Smith et J.P. Ferraris, Phys. Rev. Lett. 76 (1996) 1900.
- [19] S.F. Alvarado et al., IBM J. Res. & Dev. 45 (2001) 89.
- [20] C.M. Fischer, M. Burghard, S. Roth et K. Klitzing, Europhys. Lett. 28 (1994) 129.
- [21] I.G. Hill, D. Milliron, J. Schwartz et A. Kahn, App. Surf. Sci. 166 (2000) 354.
- [22] X. Crispin et al. J. Am. Chem. Soc. 124 (2002) 8131.
- [23] H. Ishii et al., Adv. Mat. 11 (1999) (n° 8) 605.
- [24] B. Sczepaniak et P. Bragiel, Vacuum 46 (1995) 465.
- [25] L. Patrone et al., Chem. Phys. 281 (2002) 325.
- [26] I.G. Hill, A. Kahn, Z.G. Soos et R.A. Pascal, Chem. Phys. Lett. 327 (2000) 181.
- [27] J.Y. Grand et al., Surf. Sci. 366 (1996) 403.
- [28] S.F. Alvarado, L. Rossi, P. Müller et W. Rieb, Synth. Mét. 122 (2001) 73.

- [29] M. Takada et H. Tada, Chem. Phys. Lett. 392 (2004) 265.
- [30] F. Evangelista et al., Surf. Si. 566/568 (2004) 79.
- [31] T. Nonaka et al., Thin. Sol. Films 256 (1995) 262.
- [32] M. Nakamura, Y. Morita et H. Tokumoto, Surf. Sci 113/114 (1997) 316.
- [33] J.J. Cox, S.M. Bayliss et T.S. Jones, Surf. Sci. 433/435 (1999) 152.
- [34] J.J. Cox et T.S. Jones, Surf. Sci. 457 (2000) 311.
- [35] J.C. Buchhloz et G.A. Somorjai, Journal of Chem. Lett. 66(1977) 573.
- [36] J. Simon et J.-J. André, *Molecular Semiconductors*, Springer Verlag, Edité par J.M. Lehn et C.W. Rees (1985) chapitre 3.
- [37] J. Berkowitz, J. Chem. Phys. 70 (1979) 2819.
- [38] M. Kardos, Ber., 46 (1913) 2068.
- [39] C. Liebermann et M. Kardos, Ber. 47 (1914) 1203.
- [40] D. Vaufrey et al., Semicond. Sci. Technol. 18 (2003) 253.
- [41] I.G. Hill, D. Milliron, J. Schwartz et A. Kahn, App. Surf. Sci. 166 (2000) 354.
- [42] I. Chihov, A. Kahn et G. Scoles, J. Cryst. Growth 208 (2000) 449.
- [43] K. Glöcker et al., Surf. Sci. 405(1998) 1.
- [44] M. Toerker et al., Surf. Sci. 491 (2001) 255.
- [45] C. Bobisch, Th. Wagner, A. Bannani et R. Möller, J. Chem. Phys. 119 n°18 (2003) 9804.
- [46] A. Hoshino, S. Isoda, H. Kurata et T. Kobayashi, J. Appl. Phys. 76 (1994) 4113.
- [47] Q. Chen, T. Rada, Th. Bitzer et N.V. Richradson, Surf. Sci. 547 (2003) 385.
- [48] M. Stöhr et M. Gabriel. R. Möller, Surf. Sci 507-510 (2002) 330.
- [49] C. Kendrick et A. Kahn, 123/124 (1998) 405.
- [50] F. Sellam et al. Surf. Sci. 478 (2001) 113.
- [51] T.J. Schuerlein et N.R. Armstrong, J. Vac. Sci. Technol. A 12 (4) (1994) 1992.
- [52] C. Bobisch, Th. Wagner, A. Bannani et R. Möller, J. Chem. Phys. 119 (n°18) (2003) 9804.
- [53] C. Ludwig et al., Z. Phys. B 93 (1994) 365.
- [54] B. Uder et al., Z. Phys. B 97 (1995) 389.
- [55] O. Guillermet, M. Mossoyan-Déneux, M. Giorgi, A. Glachant, J.C. Mossoyan, Thin Solid Films (2006) accepté (sous presse)
- [56] K. Tojo et J. Mizugushi, Z. Kristallogr. NCS 217 (2002) 45 .

Chapitre 3

Etude du mécanisme de croissance de Pd(Pc) et PTCDI sur Pt(111)

Nous avons réalisé la cinétique de croissance de PTCDI et Pd(Pc) sur la face (111) du platine à température ambiante. Les techniques d'analyses utilisées sont la spectroscopie d'électrons Auger et la diffraction d'électrons lents pour suivre de façon continue les cinétiques de croissance. La microscopie à effet tunnel a été employée pour certains temps de dépôts afin d'observer la morphologie locale des films obtenus.

3.1 Croissance de PTCDI sur la face (111) du platine

3.1.1 Etude par AES et LEED

La cinétique de croissance de PTCDI sur Pt(111) a été réalisée à la température ambiante. Après dégazage de la cellule d'évaporation pendant plusieurs heures à la température de sublimation (voir le chapitre 1 paragraphe 1.8), l'échantillon est placé successivement devant l'évaporateur pendant un temps variable, puis devant l'analyseur Auger pour identifier l'ensemble des espèces chimiques présentes en surface, et enfin devant le diffracteur d'électrons lents. Au cours de cette expérience, un seul échantillon est utilisé, la quantité de matière déposée augmentant au cours du temps.

Résultats :

Les hauteurs pic à pic des transitions Auger des spectres de la figure 3.1(a) ont été normalisées à l'aide des coefficients de sensibilité [01]. Ces coefficients tirés des tables Auger permettent de déterminer la composition chimique de la couche avec une erreur relative d'environ 20%. Les coefficients employés sont donc : 0,28 pour le platine, 0,12 pour le carbone, 0,23 pour l'oxygène et 0,13 pour l'azote. Nous avons reporté sur la figure 3.1(b) l'évolution en fonction du temps des intensités Auger du platine à 67 eV et du carbone à 251 eV ajustées à l'aide de ces coefficients. La molécule de PTCDI étant constituée de différents types d'atomes, nous avons choisi la transition KLL du carbone pour la représenter en raison de sa plus grande proportion dans la composition de la molécule. Ce choix ne modifie en rien

le raisonnement, la densité moléculaire de PTCDI en surface étant proportionnelle à celle du taux de carbone mesuré.

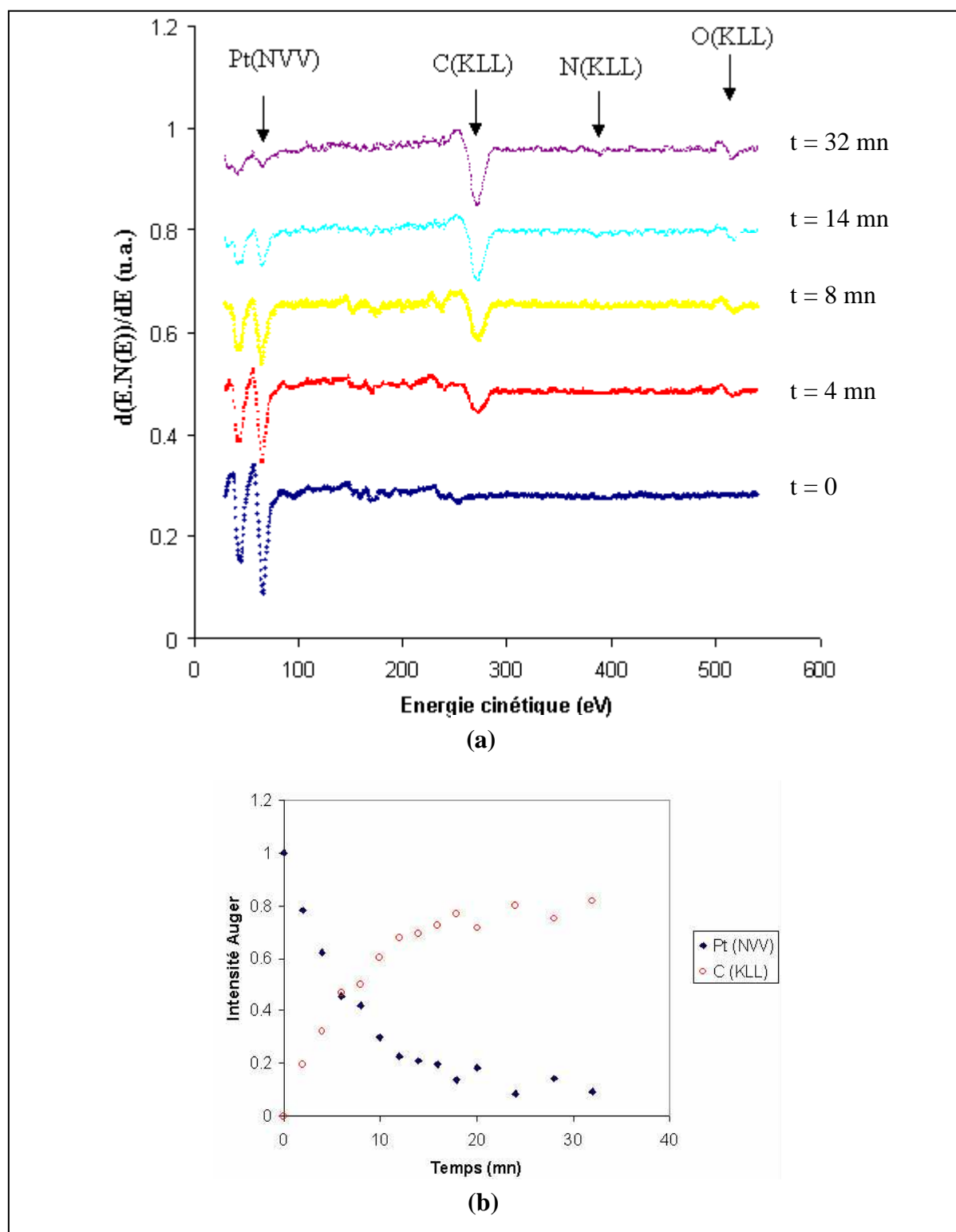


Figure 3.1 : (a) Evolution des pics Auger du platine et de PTCDI au cours de la croissance. (b) Evolution des intensités normalisées des signaux Auger du platine (67 eV) et du carbone (272 eV) en fonction du temps de dépôt.

Nous observons une augmentation quasi-exponentielle de la quantité de carbone en surface. L'intensité Auger du substrat de platine décroît également de façon quasi-exponentielle en début de cinétique, puis l'atténuation devient presque linéaire au bout de 12 minutes de sorte que cette intensité reste appréciable pour un temps de dépôt de 32 minutes.

L'intensité de la transition Auger KLL de l'oxygène localisée à 503 eV est mesurable dès les premières minutes du dépôt, tandis que celle associée à l'azote N (KLL) à 379 eV n'est détectable qu'à partir d'un temps de l'ordre de 15 minutes. Il est important de noter que le bruit mesuré sur les spectres augmente avec la quantité déposée, ce qui a pour effet d'augmenter la barre d'erreur sur les mesures (de 3% pour la surface propre à 6% pour un dépôt de 32 minutes).

Cette augmentation du niveau du bruit en cours de dépôt est significative d'une augmentation de la rugosité de la surface sondée (la technique AES est très sensible à la cristallinité et à la rugosité de surface). Cela est d'autant plus vrai lorsque le dépôt est réalisé à la température ambiante et ne subit pas de recuit.

Une analyse semi-quantitative des espèces chimiques présentes en surface révèle que le film déposé a une composition chimique qui serait conforme à la stœchiométrie moléculaire, compte tenu de l'erreur relative sur les coefficients Auger. La diffraction d'électrons lents ne révèle aucune formation de phase organisée de PTCDI sur Pt(111). La structure [1x1] du réseau hexagonal de surface du Pt(111) (figure 3.2) devient floue dès les premières minutes, pour disparaître complètement à partir de quinze minutes de dépôt.

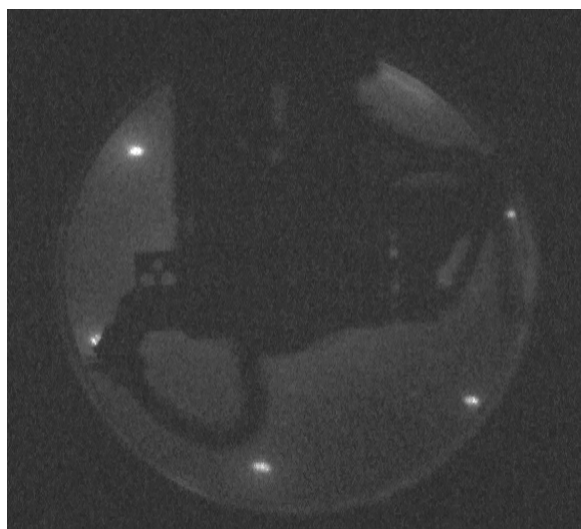


Figure 3.2 : Cliché de diffraction de la surface propre de Pt(111) à une énergie primaire de 47 eV.

Interprétation et discussion :

Les modes de croissance de dérivés du pérylène (Dime-PTCDI, PTCDA) ont été étudiés sur différentes surfaces métalliques orientées (111) : Ag(111) [02], Ni(111) [03] et Au(111) [04]. Dans le cas de Ag(111) et Au(111), le dépôt en phase gazeuse de PTCDA mène à la formation d'une première couche quasi-épitaxiée. Sur Ni(111) [03], la forte réactivité du substrat empêche les molécules de s'organiser, même après recuit. Il a été observé, sur ces différentes surfaces, que le mode de croissance de PTCDA est de type Stranski-Krastanov [02, 04, 05].

Les cinétiques de croissance obtenues par spectroscopie Auger permettent de déterminer le mode de croissance à partir de l'allure des courbes. Dans le cas de la croissance de PTCDI sur Pt(111), nous observons une décroissance rapide de l'intensité Auger du platine jusqu'à environ douze minutes de dépôt. A partir de douze minutes, l'évolution des signaux Auger du platine et du carbone est beaucoup moins rapide, l'intensité Auger du platine restant mesurable au-delà de trente minutes de dépôt (fig. 3.1 (b)).

L'enveloppe générale de la courbe n'est donc pas de type exponentiel, ce qui signifie que la croissance ne peut être de type couche par couche (mode de Franck van Der Merwe). Ce résultat est confirmé par le fait que le pic du platine n'est pas totalement atténué pour des dépôts importants.

Quelque soit le temps de dépôt, la diffraction d'électrons lents montre que le dépôt n'a pas d'ordre à longue distance (pas de surstructure). Ce résultat ne signifie pas a priori que les molécules ne s'organisent pas sur la surface mais peut simplement vouloir dire que le nombre de molécules ordonnées (et donc la taille des domaines diffractants) est trop faible pour la longueur de cohérence du faisceau d'électrons lents de notre diffracteur. Nous avons également réalisé différents recuits (50°C, 75°C, 100°C et 150°C) durant 30min sans observer de modifications significatives des spectres Auger, ni d'apparitions de taches de surstructure en LEED.

3.1.2 Etude par STM

Nous avons tout d'abord essayé d'obtenir la résolution atomique sur la surface propre de Pt(111) : nous n'avons pas réussi. La figure 3.1 (b) montre clairement que le mécanisme de croissance ne peut pas être du type Franck-Van der Merwe (donc du type couche par couche) : la transition NVV du platine à 67 eV n'a pas totalement disparue après 32 minutes de dépôt. Cela signifie que, soit l'épaisseur du dépôt n'est pas très importante pour les conditions de

sublimation adoptées, soit que l'épaisseur de la couche formée n'est pas uniforme. Nous avons donc réalisé un dépôt d'une durée de 90 secondes afin de vérifier par STM quel degré de recouvrement nous avons obtenu. Dans les images présentées, le contraste est proportionnel aux différences de hauteur entre le point considéré et un plan de référence fixé par le logiciel. Ce plan correspond, en général, à un plan parallèle à la surface et localisé à une hauteur moyenne, fonction de la rugosité de l'échantillon. Dans l'ensemble des images représentées, la tension U indiquée en légende représente la polarisation du substrat par rapport à la pointe. De plus, le choix du signe de U nous a été dicté par la qualité des images obtenues.

Résultat :

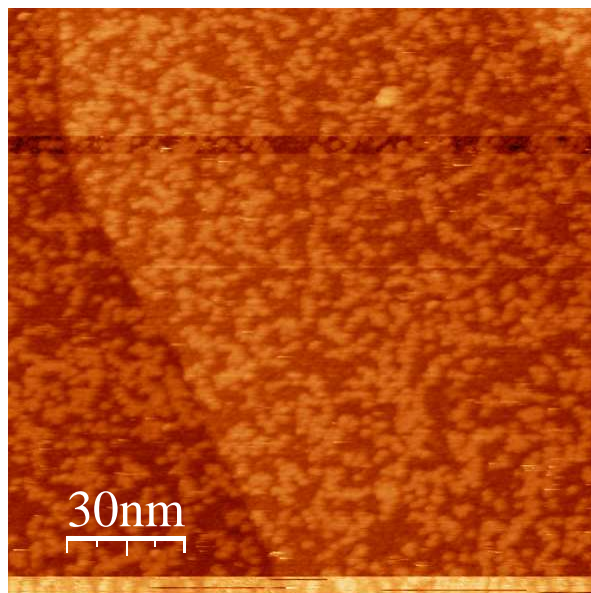
Le microscope STM, de par sa grande résolution, est un instrument extrêmement sensible aux variations de température. Un moyen de corriger les effets de dérive thermique consiste à corriger la mesure à l'aide d'une référence. Dans le cas du dépôt de PTCDI sur Pt(111), cette correction aurait pu être réalisée par la mesure des paramètres de maille de la surface du platine, cependant, l'analyse par microscopie à effet tunnel de la surface propre ne nous a pas permis d'obtenir la résolution atomique. Une recherche approfondie dans la littérature montre que cette résolution atomique n'est que rarement obtenue à température ambiante [06] après un traitement numérique de l'image. Cette difficulté est liée probablement à une trop faible corrugation de la surface (111) du platine.

La figure 3.3 (a) représente la surface de platine (111) après son exposition pendant 90 secondes face à la source de PTCDI. Nous observons la formation de petits agrégats bidimensionnels ou monodimensionnels. Ces agrégats ne présentent pas d'ordre local, ni d'orientations particulières. Les bords de marche, qui constituent des sites d'adsorption privilégiés sur la majorité des surfaces, présentent un recouvrement équivalent à celui observé au centre des terrasses. Le taux de recouvrement est inférieur à 0,5 MC et varie peu suivant les zones.

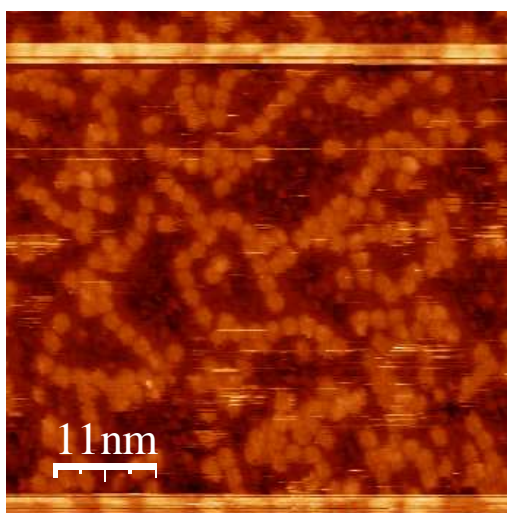
Interprétation et discussion :

Comme nous l'avons vu précédemment (chapitre 1), l'image d'une surface obtenue par STM dépend des conditions de courant et de tension d'imagerie. De fait, l'analyse structurale d'objets isolés peut être erronée en raison d'une différence de conductivité locale. Nous ne pouvons donc pas réaliser de mesures précises et fiables de la taille (dimensions ou hauteur) d'objets isolés, ce qui n'est pas le cas lorsque ceux-ci forment des réseaux ordonnés.

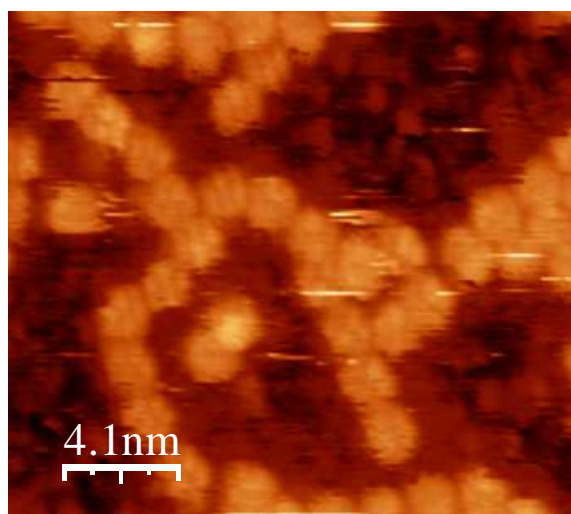
Sur la figure 3.3 (b), nous observons des alignements aléatoires de molécules dont la taille apparente serait compatible avec les dimensions de la molécule de PTCDI.



(a)



(b)



(c)

Figure 3.3 : Images STM réalisée sur dépôt de 90 secondes de PTCDI sur Pt(111):
(a) $150 \times 150 \text{ nm}^2$, $V = -1,1 \text{ V}$, $I = 24 \text{ pA}$. (b) $52,6 \times 52,6 \text{ nm}^2$, $V = -1,54 \text{ V}$, $I = 120 \text{ pA}$.
(c) Effet de zoom sur la figure (b) ($20,7 \times 18,4 \text{ nm}^2$).

L'image STM de la figure 3.3 (c) montre des détails du nuage électronique des molécules. Les conditions d'imagerie que nous avons choisies donnent aux molécules l'aspect de trois bandes parallèles lumineuses, la bande centrale apparaissant comme coupée en deux

au centre de certaines molécules. En admettant que l'orientation des molécules est identique à l'orientation des nuages électroniques observés par STM, celles-ci ne semblent pas interagir notablement à l'intérieur des amas. On peut en conclure que les interactions molécule-substrat sont plus fortes dans ce cas que les interactions molécule-molécule. Enfin, sur les parties non recouvertes de la surface, des protubérances de petites tailles ($<1\text{nm}$) et distribuées aléatoirement sur la surface sont présentes entre les molécules de PTCDI. Cette constatation doit être prise avec beaucoup de précaution car la microscopie à effet tunnel donne accès à une image de l'isocourant à tension constante entre la pointe et la surface sondée. De plus, l'analyse par AES, postérieure à l'analyse STM, après le transport de l'échantillon dans la valise ultra-vide, n'a révélé aucun changement dans la composition physico-chimique de la couche organique. Les techniques utilisées ici ne nous ont pas permis de déterminer s'il s'agissait d'une contamination ou d'un effet électronique.

Le fait que les molécules ne s'organisent pas sur la surface signifie que celles-ci n'ont pas la mobilité nécessaire pour migrer et interagir entre elles. Nous avons réalisé différents recuits (50°C , 75°C , 100°C et 150°C) durant 30 min sans observer une modification apparente des spectres Auger, du diagramme LEED ou de la morphologie du film déposé (STM).

Il apparaît donc clairement que le dépôt de PTCDI sur la face (111) du platine conduit à la formation d'une couche moléculaire désordonnée, conséquence d'une forte interaction perpendiculaire molécule-substrat.

Notons par ailleurs que le dépôt de 0,5 MC de PTCDA sur Au(111) conduit à la formation d'une phase H1 en arrête de poisson bien ordonnée [04] qui est adsorbée sur la reconstruction ($22 \times \sqrt{3}$) de l'or. Il en va de même pour le dépôt d'une monocouche de PTCDA ou DM-PBDCI (N, N'- diméthyle pérylène – 3, 4, 9, 10 – bis(dicarboximide)) sur Ag(111) [07]. Dans ce cas, une couche épaisse organique est d'abord déposée sur le substrat, puis flashée thermiquement pour désorber les molécules n'étant pas directement en contact avec la surface du métal. L'interaction perpendiculaire molécule-substrat, pour les surfaces des métaux nobles comme Au et Ag (avec une faible densité d'états au niveau de Fermi), demeure suffisamment peu réactive pour assurer une mobilité latérale des molécules (et donc permettre la formation de monocouches ordonnées sur de grandes distances). Par contre, dans le cas de surface plus réactive de métaux ayant une grande densité d'états d près du niveau de Fermi comme pour Ni(111) [03, 05], on observe la formation de monocouches organiques désordonnées. Notre résultat obtenu pour PTCDI sur Pt(111) semble donc être en cohérence avec ce qui a déjà été publié.

3.2 Croissance de Pd(Pc) sur la face (111) du platine

3.2.1 Etude par AES et LEED

Nous avons de même étudié la cinétique de croissance de Pd(Pc) sur la face Pt(111) (fig. 3.4) à l'aide de la spectroscopie d'électrons Auger, l'aspect structural étant inspecté à différentes étapes de la croissance par diffraction d'électrons lents. Le bruit enregistré durant les enregistrements par STM, ainsi que la médiocre reproductibilité des images, ne nous ont pas permis d'utiliser cette technique pour la caractérisation des couches de Pd(Pc).

Résultats :

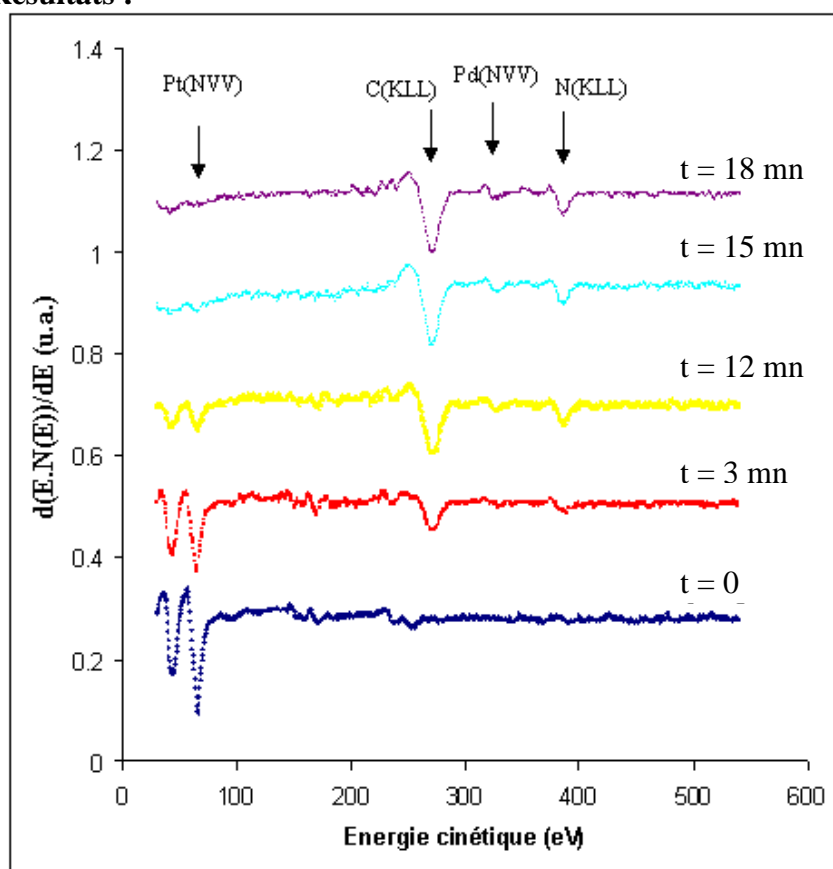


Figure 3.4 : Evolution des pics Auger du platine et de Pd(Pc) au cours de la croissance.

La figure 3.5 représente l'évolution en fonction du temps de dépôt des intensités pics à pics des signaux Auger du platine (67 eV) et du carbone (251 eV) relevées sur la série de courbes de la figure 3.4. Nous observons une diminution très rapide de l'intensité associée au platine lors de la première minute de dépôt. Pour des dépôts plus importants, l'évolution des signaux du carbone et du platine est plus monotone, avec une enveloppe quasi-exponentielle. En fin de cinétique, la transition Auger du platine a quasiment disparu (contrairement à ce qui a été observé pour PTCDI).

L'analyse par diffraction d'électrons lents ne révèle, là encore, la formation d'aucune surstructure, l'intensité des taches de la structure [1x1] du substrat s'atténuant pour disparaître complètement au bout de dix minutes.

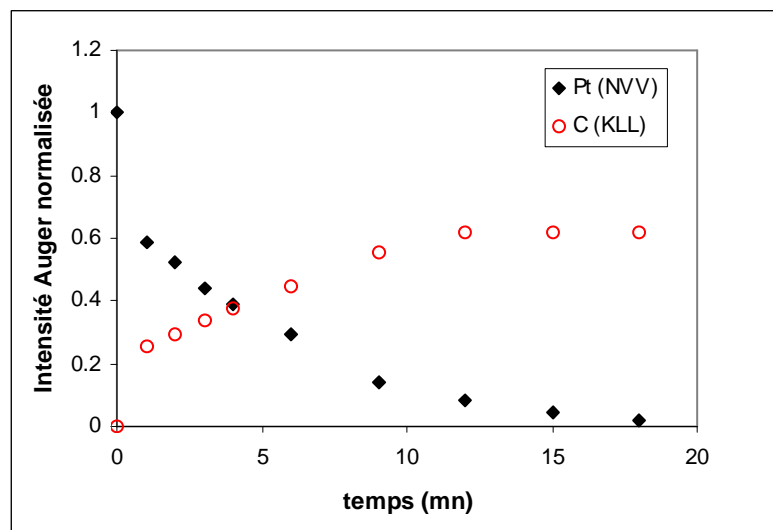


Figure 3.5 : Evolution des intensités normalisées des signaux Auger du Platine (67 eV) et du carbone (272 eV) en fonction du temps de dépôt.

Interprétation et discussion :

Le dépôt de phtalocyanines a été réalisé sur les surfaces (111) de nombreux métaux : Cu(Pc) / Ag(111) [08], Co(Pc) / Au(111) [09, 10], Cu(Pc) / Cu(111)[11] et Cu(Pc) / Pt(111)[11]. Pour ce qui est de la monocouche, les phtalocyanines forment des surstructures épitaxiées [08] ou quasi-épitaxiées [08, 09, 10, 11], sauf dans le cas du dépôt de Cu(Pc) sur Pt(111) analysé par LEED par J.C. Buchholz et G.A Somorjai [11].

L'étude de la croissance de films épais n'a, à notre connaissance, été étudiée précisément que par M. Takada et al. [09] qui rapportent une croissance de type couche par couche lors des tout premiers stades de la croissance.

La courbe de cinétique de croissance de Pd(Pc) sur Pt(111) obtenue par AES (figure 3.5) est caractérisée par une évolution importante de l'intensité des signaux lors de la première minute de dépôt. Le changement de pente observé pourrait être lié à une variation du coefficient de collage de Pd(Pc) sur la surface : important au début, celui-ci diminuerait progressivement en cours de cinétique en raison de la diminution de la surface libre accessible de platine. Ce changement de pente de la courbe pourrait donc correspondre à la complétion de la première monocouche de Pd(Pc), ce qui fait qu'en fin de cinétique (18 minutes de dépôt)

nous aurions déposé l'équivalent de 18 MC de Pd(Pc). Compte tenu du manque d'informations structurales (STM et LEED), il nous est impossible ici de préciser le type de mode de croissance, le mode Volmer-Weber pouvant être exclu.

Ce résultat peut être rapproché de celui qui a été obtenu lors de la croissance de PTCDI, où l'interaction molécule-substrat est plus forte que celle existant entre molécules. Une fois terminée la complétion d'une première couche désordonnée, le platine est passivé, ce qui a pour effet de diminuer l'interaction molécule-substrat et le coefficient de collage des molécules sur la surface accessible au dépôt.

Notre conclusion est de plus supportée par les observations publiées par J.C. Buchholz et G.A Somorjai [11]. Les auteurs observent la formation de couches monomoléculaires ordonnées de Cu(Pc), Fe(Pc) et H₂(Pc) sur Cu(111) (et Cu(001)) alors qu'il est impossible de distinguer une quelconque structure de l'adsorbat (que ce soit en première couche ou pour un film multicouches) sur Pt(111).

3.2.2 Etude par STM

Résultats :

L'analyse STM d'un dépôt de 40 secondes de Pd(Pc) sur Pt(111) ne nous a pas permis de mettre clairement en évidence les molécules. En effet, l'image de la figure 3.6 révèle la présence d'objets de différentes tailles (<4nm) dispersés aléatoirement sur la surface. Ces objets peuvent être des molécules individuelles ou des agrégats, mais les différentes conditions d'imagerie employées (tension positive ou négative ainsi que la variation du courant de régulation) n'ont pas permis d'obtenir une meilleure résolution sur ces objets.

Notons qu'une monocouche de Cu(Pc) déposée sur Ag(111) à température ambiante n'a pu être imagée par STM [08]. Les molécules étant trop mobiles sur la surface, quelques petits domaines seulement présentent un ordre moléculaire stable sous la pointe. Les auteurs ont eu recours au dépôt de quelques agrégats de Fe, jouant le rôle de centres de nucléation, pour stabiliser la monocouche de Cu(Pc) et l'imager. Trois surstructures sont alors observées de symétrie rectangulaire et oblique. La symétrie d'ordre 4 de la molécule n'est pas préservée pour l'une d'entre elles, indiquant une déformation de la molécule attribuée à l'interaction molécule-substrat [08].

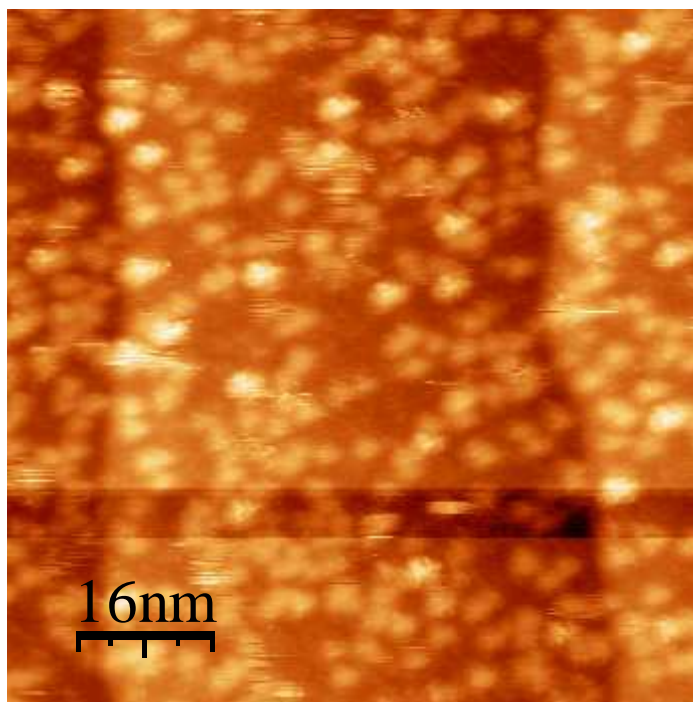


Figure 3.6 : Images STM réalisée sur dépôt de 40 secondes de Pd(Pc) sur Pt(111) ($80 \times 80 \text{ nm}^2$, $V = 1,5 \text{ V}$, $I = 152 \text{ pA}$)

Dans notre cas, la médiocre résolution moléculaire obtenue par STM pourrait être due, comme dans le cas de Cu(Pc) sur Ag(111), à une migration des molécules sous la pointe. Comme cela a été observé pour PTCDI, aucun changement dans la morphologie de la couche n'est intervenu après plusieurs recuits de l'échantillon jusqu'à 200°C . Ce type de traitement a normalement pour effet d'augmenter la mobilité des molécules afin, qu'elles puissent s'organiser en une surstructure ordonnée. Il semble donc que les molécules soient figées sur la surface du platine.

La morphologie du dépôt est identique quelles que soient les zones analysées. Comme dans le cas de PTCDI sur Pt(111), les énergies et doses d'électrons employées pour les analyses AES et LEED ne peuvent être la cause du désordre moléculaire observé.

Enfin, le taux de recouvrement pour 40 secondes de dépôt est approximativement de $2/3$ de MC. Cette valeur est cohérente avec le changement de pente observé dans la cinétique Auger autour de 1 minute.

Encore une fois, la réactivité du platine (111) semble être l'origine de la faible mobilité des molécules, les empêchant ainsi de s'organiser.

3.3 Conclusion

Les cinétiques de croissance de Pd(Pc) et de PTCDI ont été réalisés sur le Pt(111). Les analyses structurales par diffraction d'électrons lents ainsi que par STM mettent en évidence l'absence d'organisation dans la première couche moléculaire adsorbée. Ce résultat confirme les résultats de diffraction d'électrons lents obtenus précédemment par J.C. Buchholz et G.A. Somorjai [11] lors de l'adsorption d'une MC de Cu(Pc) sur Pt(111). Une explication plausible donnée par J.C. Buchholz et G.A. Somorjai serait la forte affinité de la bande d du platine : sa structure électronique $5d^9 6s^1$ fait qu'il ne manque qu'un électron à la bande d pour pouvoir être complétée. Lors de l'adsorption des molécules, il est possible qu'un fort transfert de charge s'opère entre les molécules et le substrat empêchant ainsi toute mobilité latérale. Notons que la formation d'une couche désordonnée de phtalocyanines est également observée sur le nickel [03]. Comme dans le cas du platine, ce résultat peut s'expliquer en considérant la structure électronique du nickel en $3d^8 4s^2$: la non complétion de la bande d de certains métaux de transition semble à l'origine de la faible mobilité de PTCDI et des phtalocyanines en première couche. Cette hypothèse est confirmée par l'observation des différentes surstructures sur certaines surfaces de métaux de transition caractérisés par une bande d pleine : Ag(111) [02, 08], Au(111) [04, 09, 10] et Cu(111)[11].

Une fois la première couche adsorbée, la réactivité de surface est amoindrie et les interactions inter-moléculaire interviennent dans le coefficient de collage. Cette variation du coefficient de collage entre la première couche et les suivantes permet d'expliquer la forme si particulière de la cinétique. En toute logique, l'interaction substrat-molécule doit diminuer lorsque l'épaisseur du matériaux moléculaire augmente, l'interaction parallèle molécule-molécule devenant plus importante. Donc, une fois la surface Pt(111) passivée par la première couche moléculaire désordonnée, on s'attendrait à ce que les interactions latérales molécule-molécule (de type Van der Waals) l'emportent sur une plus faible interaction perpendiculaire. Ceci n'est vrai que si la surface passivée n'est plus réactive et présente une faible corrugation. La non observation en LEED d'ordre à longue distance dans les dépôts plus épais montre qu'il n'en est rien et que la surface Pt(111) même passivée n'est pas un substrat permettant la réalisation de dépôts moléculaires organisés.

Les tout premiers stades de la croissance étant primordiaux pour l'obtention de films moléculaires présentant une bonne cristallinité, la face (111) du platine ne constitue donc pas un bon substrat pour la réalisation d'hétérostructures moléculaires. Les raisons sont d'une part

sa réactivité et, d'autre part, la difficulté d'obtention de la résolution atomique de la surface propre à température ambiante.

C'est la raison pour laquelle nous nous sommes orientés dans un premier temps vers les dépôts sur la face (001) du platine. Cette surface a en effet la particularité de présenter une reconstruction de surface en bandes dont la largeur est voisine de la taille des molécules de PTCDI et Pd(Pc) [02]. L'anisotropie de surface associée à cet accord paramétrique de maille devrait favoriser la formation d'une première couche organisée.

Bibliographie

- [01] K.D. Childs et al., *Handbook of Auger Electron Spectroscopy*, Third Edition. Physical Electronics Inc., (1995).
- [02] A. Borg, A. M. Hilmen et E. Bergene, *Surf. Sci.* 306 (1994) 10.
- [03] E. Umbach et al. *Phys. Stat. Sol. B*, 192 (1995) 389.
- [04] S. Mannsfeld et al., *Org. Electron.* 2 (2001) 121.
- [05] M.V. Tiba et al., *Conf. Proc.* 696 (2003) 521.
- [06] P. Grütler et U.T. Düring, *Phys. Rev. B* 49 (1994) 2021.
- [07] K. Glöcker et al., *Surf. Sci.* 405 (1998) 1.
- [08] J.-Y. Grand et al., *Surf. Sci.* 366 (1996) 403.
- [09] M. Takada et H. Tada, *Chem. Phys. Lett.* 392 (2004) 265.
- [10] K. Walzer et M. Hietschold, *Surf. Sci.* 471 (2001) 1.
- [11] J.C. Buchholz et G.A. Somorjai, *J. Chem. Phys.* 66(2), 573 (1977).

Chapitre 4

Etude du mécanisme de croissance de PTCDI et Pd(Pc) sur Pt(001)

4.1 Croissance de PTCDI sur Pt(001)

Nous avons donc étudié les premiers stades de la croissance à température ambiante de PTCDI en films minces sur Pt(001) [01]. Les techniques employées pour la caractérisation du mode de croissance sont encore la spectroscopie d'électrons Auger et la diffraction d'électrons lents. La spectroscopie de perte d'énergie d'électrons lents en réflexion et la microscopie à effet tunnel ont été employées respectivement pour la caractérisation électronique et structurale des films à certains stades de la croissance. Nous développerons encore d'une part, les résultats expérimentaux, et d'autre part, l'interprétation/discussion de ces résultats pour chaque technique employée.

4.1.1 Etude par AES et LEED :

Résultat :

La surface propre du platine orienté suivant sa face (001) est reconstruite en Pt(001) hex-R0,7 [02]. Cette reconstruction consiste en une couche hexagonale similaire à un plan (111) [03], tournée de 0,7° par rapport aux directions correspondantes du substrat sous-jacent. Le paramètre de maille est réduit de 3,5% et la surstructure repose sur une couche de symétrie carrée d'atomes de platine du volume. Globalement, on obtient la formation d'une surstructure $\begin{pmatrix} N & 1 \\ -1 & 5 \end{pmatrix}$, N ayant pour valeur 12 ou 14 [02]. Cette reconstruction peut former quatre domaines cristallographiques : deux orientations sont possibles, tournées de 4,1 et 4,8° relativement à la direction $\langle 0 \bar{1} 1 \rangle$ du Pt(001) de volume, et deux autres tournées de 90° par rapport aux deux premières [02].

Les spectres Auger enregistrés sur la surface propre ainsi que pour différents dépôts successifs sont présentés sur la figure 4.1. Le spectre Auger de la surface propre est

caractérisé par de nombreuses transitions dans la gamme d'énergie allant de 0 à 400 eV. La procédure de nettoyage précédemment décrite (chapitre 1) permet d'obtenir une surface exempte de toute contamination au carbone (transition (KLL) du carbone à 273 eV) ou à l'oxygène (transition (KLL) à 512 eV) à la résolution près de l'AES (fig. 4.1). Lors du dépôt, l'évaporateur est porté à une température de 340°C, tandis que l'échantillon reste à température ambiante. Le temps maximum de dépôt est de 80 minutes. Nous observons une décroissance de l'intensité des transitions Auger associées au platine, et une augmentation de celles associées au carbone, azote et oxygène (fig. 4.1).

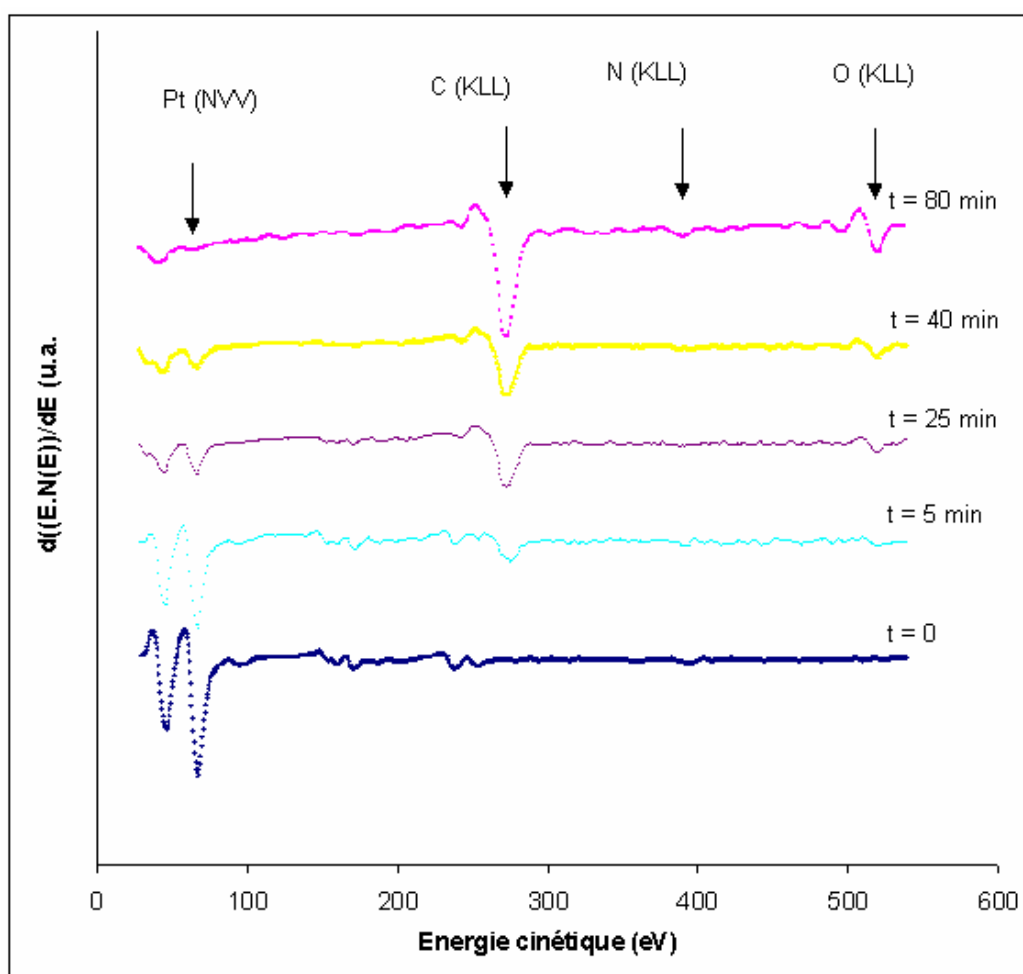


Figure 4.1 : Evolution des pics Auger du platine et du PTCDI au cours de la croissance.

Le cliché de diffraction d'électrons lents de la surface propre est conforme à celui du Pt(001) hex-R0,7 [02]. L'observation de la surface par LEED à chaque étape du dépôt ne révèle la formation d'aucune surstructure, la reconstruction Pt(001) hex-R0.7 devenant floue, dès les premières minutes, avant de disparaître complètement au profit de la structure [1x1] du platine non reconstruit, au-delà de quatre minutes (figure 4.2 (c) et (d)).

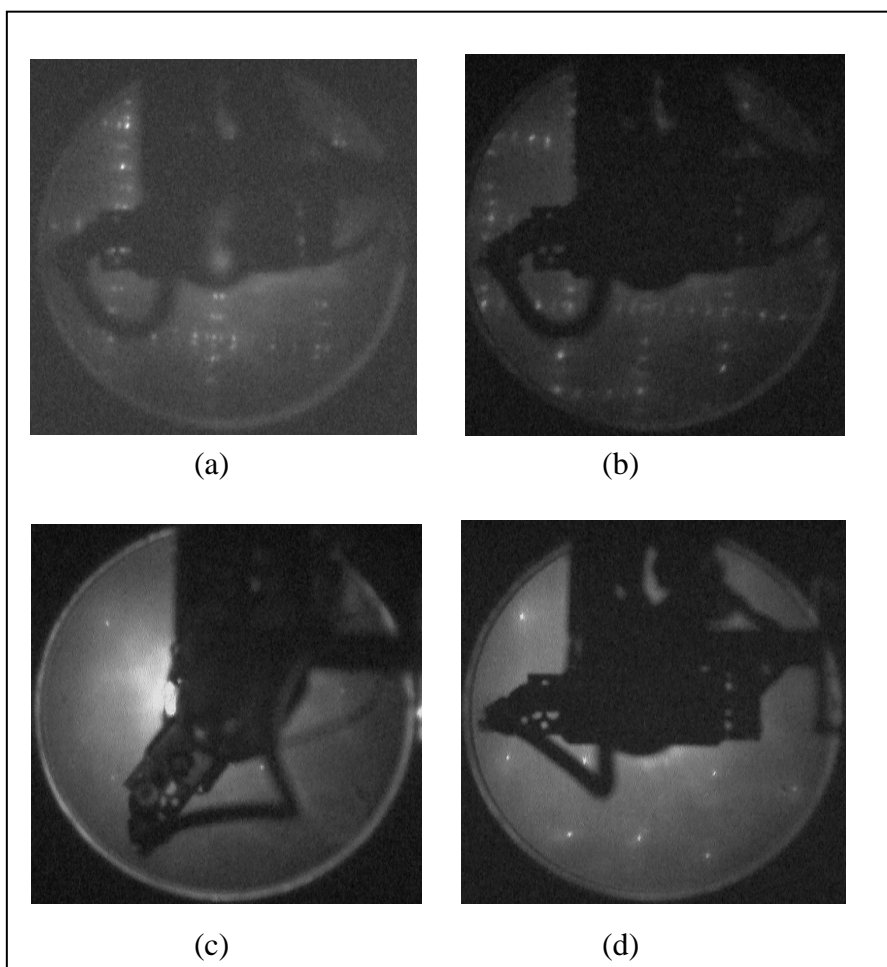


Figure 4.2 : Clichés de diffraction LEED obtenus sur :
(a) la surface propre de Pt(001) hex-R0,7 à 87 eV.

(b) la surface propre de Pt(001) hex-R0,7 à 148 eV.

(c) une monocouche de PTCDI sur Pt(001) à 66 eV.

(d) une monocouche de PTCDI sur Pt(001) à 158 eV.

Dans les cas (c) et (d), on constate la disparition de la surstructure hex-R0,7 au profit d'une 1x1.

Interprétation et discussion :

Nous avons représenté sur la figure 4.3 l'évolution des intensités Auger du platine à 67 eV et du carbone à 273 eV mesurées sur les spectres de la figure 4.1 et corrigées en tenant compte des coefficients de sensibilité [04], en fonction du temps de dépôt (voir paragraphe 1.1.3, équation 1.3).

Comme dans le cas de Pt(111), la cinétique de croissance est caractérisée par une décroissance rapide de l'intensité Auger du platine lors des premières minutes de dépôt, associée à une augmentation des intensités associées au carbone, à l'azote et à l'oxygène. La molécule de PTCDI ne contenant que 2 atomes d'azote sur 40, la transition Auger N (KLL) à 379 eV n'est détectable que pour des dépôts importants. La transition Auger Pt (NVV) ne disparaît jamais, même pour des dépôts de 80 minutes.

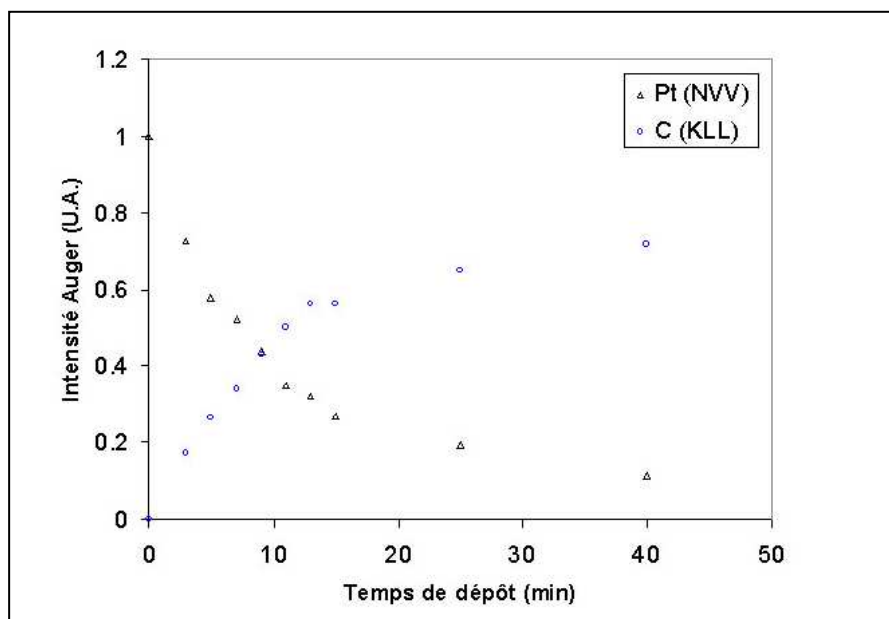


Figure 4.3 : Evolution de l'intensité des signaux Auger du Platine (67eV) et du carbone (273 eV) en fonction du temps de dépôt de PTCDI.

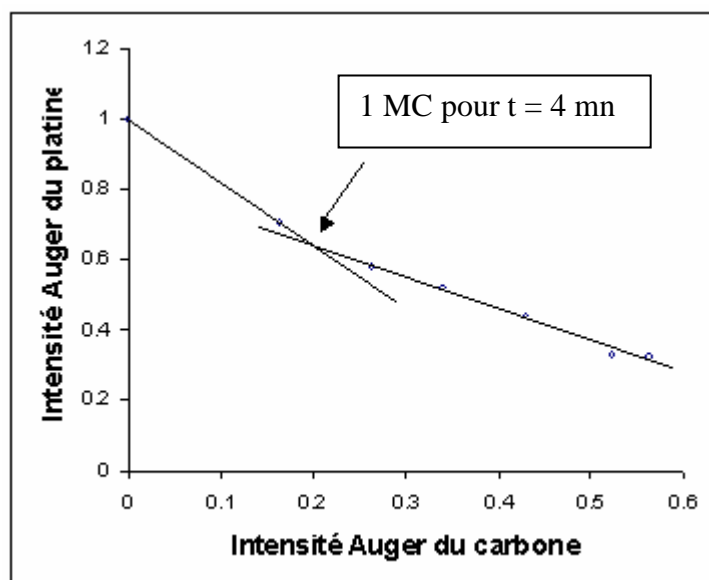


Figure 4.4 : Evolution de l'intensité du signal Auger du platine (67 eV) en fonction de l'intensité Auger du carbone (273 eV) au cours du dépôt.

Sur la figure 4.3, une cassure est observée dans la pente des courbes pour un temps de dépôt de l'ordre de 13 minutes. Elle pourrait être caractéristique de la complétion de la première couche. Cependant, l'atténuation importante de l'intensité Auger du platine correspondrait au dépôt d'un film plus épais : l'épaisseur estimée à partir de l'équation 1.4 est d'environ $6,4 \text{ \AA}$, soit un peu moins que deux fois l'épaisseur d'une molécule à plat.

Afin de déterminer le temps de dépôt associé à la formation de la première couche, nous avons tracé l'évolution de l'intensité du pic du substrat en fonction de celle du pic de l'adsorbat [05]. Sur la figure 4.4 nous avons donc reporté l'intensité Auger Pt(NVV) en fonction de l'intensité de la transition C(KLL) pour un temps donné. Une cassure dans la courbe est facilement identifiable à ~ 4 minutes, ce qui correspond à une vitesse de dépôt de $\sim 0,25$ MC par minute. Pour cette quantité déposée, nous obtenons un cliché de diffraction LEED très flou correspondant à la $[1 \times 1]$ du Pt(001) non reconstruit, sans qu'aucune tache de diffraction supplémentaire n'apparaisse pour des énergies primaires aussi faibles que 10 eV permettant de visualiser des mailles de grandes dimensions (chap. 1 équ. 1.8). Nous admettons que la disparition de la reconstruction Pt(001) hex-R0.7 coïncide donc avec la formation d'une monocouche complète. Il est alors possible de calculer le libre parcours moyen inélastique (l.p.m.i) associé à la transition Auger à 67 eV du platine à travers cette monocouche. En considérant que la plupart des plans denses des cristaux de dérivés du pérylène ont une distance inter-réticulaire de l'ordre de $3,5 \text{ \AA}$, nous prendrons cette valeur comme étant celle de l'épaisseur moyenne d'un plan réticulaire de PTCDI. Le l.p.m.i calculé à partir de cette valeur donne 8 \AA pour une atténuation exponentielle (équ.1.2 [06]), soit plus du double de la valeur attendue pour un plan de carbone adsorbé sur platine [05]. Nous pouvons en déduire que la couche de PTCDI est très peu dense comparée à une couche de carbone adsorbé sur le même substrat. La faible densité de la première couche adsorbée est probablement liée à une distance intermoléculaire plus importante (liaisons de type Van der Walls à comparer aux liaisons covalentes liant les atomes de carbone dans une couche de graphite).

L'atténuation de l'intensité du pic Auger du platine pour un temps de dépôt de 4 minutes semble donc correspondre à la formation d'une couche complète. Le fait que cette transition soit toujours mesurable pour des dépôts de plus de 10 MC (40 min.) pourrait signifier que PTCDI forme des amas tridimensionnels. Notons enfin que nous avons estimé (Chapitre 3) que pour un temps de 90 secondes, le taux de couverture est inférieur à 0,5 MC de PTCDI. Notre estimation d'un temps d'environ 4 minutes nécessaire à la complétion de la première monocouche de PTCDI sur Pt(001) semble donc compatible avec l'estimation faite pour le dépôt sur Pt(111)

4.1.2 Etude par STM

La première partie de notre étude a été consacrée à l'analyse topographique en mode courant constant de la surface propre de Pt(001).

Nous nous sommes ensuite intéressés à la topographie de surface de l'échantillon exposé à la cellule d'évaporation de PTCDI pour les temps suivants :

- $t = 2$ min, soit 0,5 MC.
- $t = 4$ min, soit 1 MC (fig. 4.6 a).
- $t = 25$ min, environ 6 MC (fig. 4.6 b et c).
- $t = 80$ min, soit environ 20 MC (fig. 4.6 d).

Résultats :

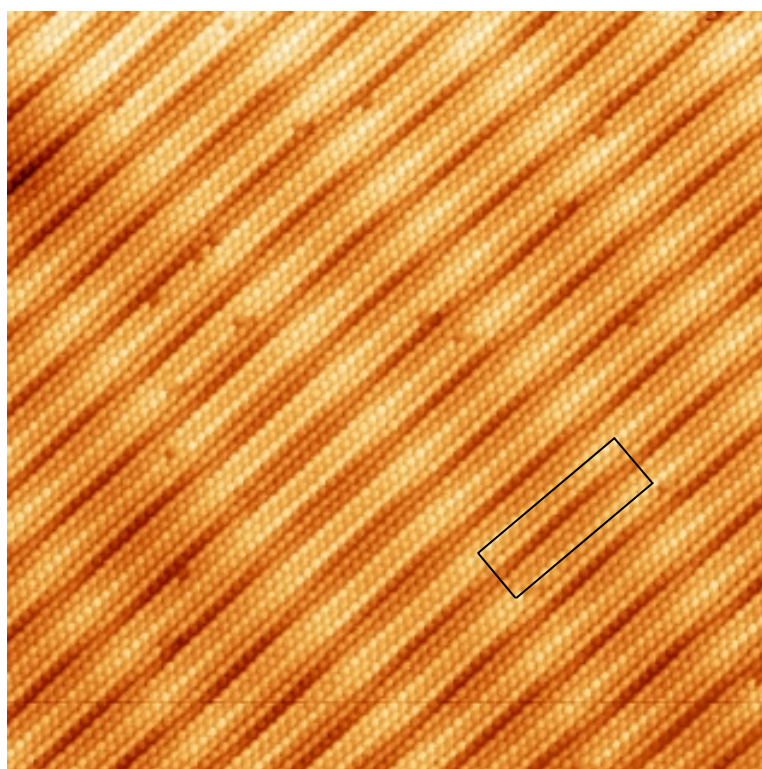


Figure 4.5 : Image STM de la surface propre Pt(001). La maille de surface est représentée en traits noirs ($23 \times 23 \text{ nm}^2$, $V = 5 \text{ mV}$, $I = 8 \text{ nA}$).

L'analyse par STM (figure 4.5) en courant constant révèle la reconstruction particulière de la surface du Pt(001) hex-R 0,7 : elle est constituée d'un plan de symétrie hexagonal d'atome de platine, l'amplitude de corrugation variant au maximum de 1 \AA (en allant de la teinte blanche à la teinte noire). On remarque par endroits l'existence de lacunes atomiques de platine.

Nous avons tout d'abord choisi un temps de dépôt de deux minutes, équivalent à une demi-monocouche, pour observer par STM des molécules dispersées sur la surface (ou au moins sur une partie de la surface libre, si les molécules interagissent entre elles pour former des agrégats bidimensionnels). Cette expérience n'a pas pu être menée à son terme en raison de la forte réactivité du platine au dioxygène (fig. 4.6). Les zones libres de la surface réagissent avec l'oxygène résiduel contenu dans la valise de transfert, et les molécules de PTCDI se retrouvent dispersées dans un mélange de gaz adsorbé. Le cliché LEED correspondant montre une structure 1x1 de Pt(001) non reconstruit. L'adsorption des gaz résiduels n'ayant pas été observé pour Pt(111), nous pouvons en conclure que la réactivité de Pt(001) est liée à sa reconstruction Pt(001) hex-R0,7.

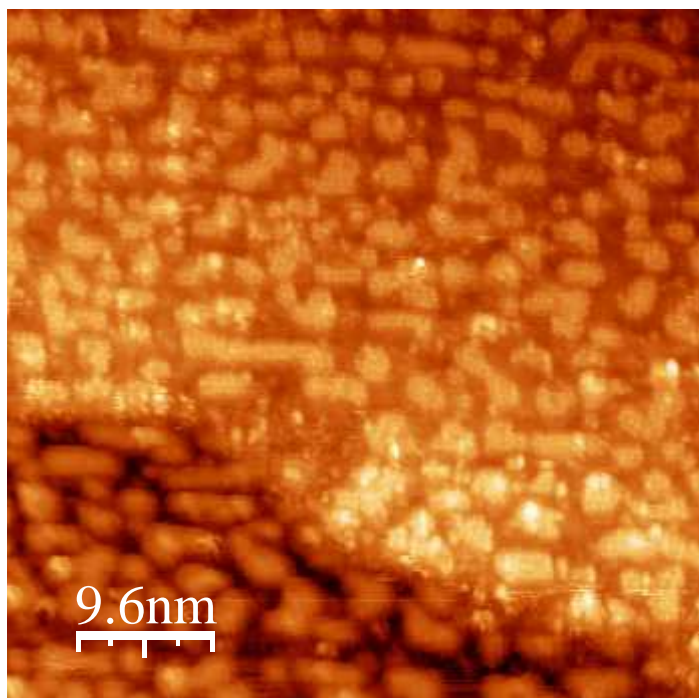


Figure 4.6 : Image STM de la surface de Pt(001) contaminée par du gaz adsorbé après 20 heures dans la valise de transport ($47,8 \times 47,8 \text{ nm}^2$; $V = -96 \text{ mV}$; $I = 1,6 \text{ nA}$)

L'observation en STM d'un dépôt de PTCDI correspondant à quatre minutes d'exposition (1 MC de PTCDI) révèle la formation d'une couche partiellement désorganisée : elle se présente sous la forme de lignes préférentiellement orientées suivant les directions cristallographiques de la reconstruction de surface. Sur la figure 4.7 (a) nous observons des lignes de molécules désorganisées et disposées perpendiculairement au bord de marche. Pour un temps de dépôt plus important ($t = 25 \text{ mn}$ - dépôt de 6 MC), des îlots cristallins tridimensionnels croissent sur la couche désordonnée (fig. 4.7 (b) et (c)). Ces îlots n'ont aucune relation d'épitaxie avec le substrat.

Nous n'avons pas été en mesure de réaliser une analyse topographique pour une tension V de point négative, l'inversion de la polarité provoquant la perte de la stabilité du STM. Notons également qu'une augmentation de la tension pointe-surface est nécessaire avec l'augmentation de la quantité déposée.

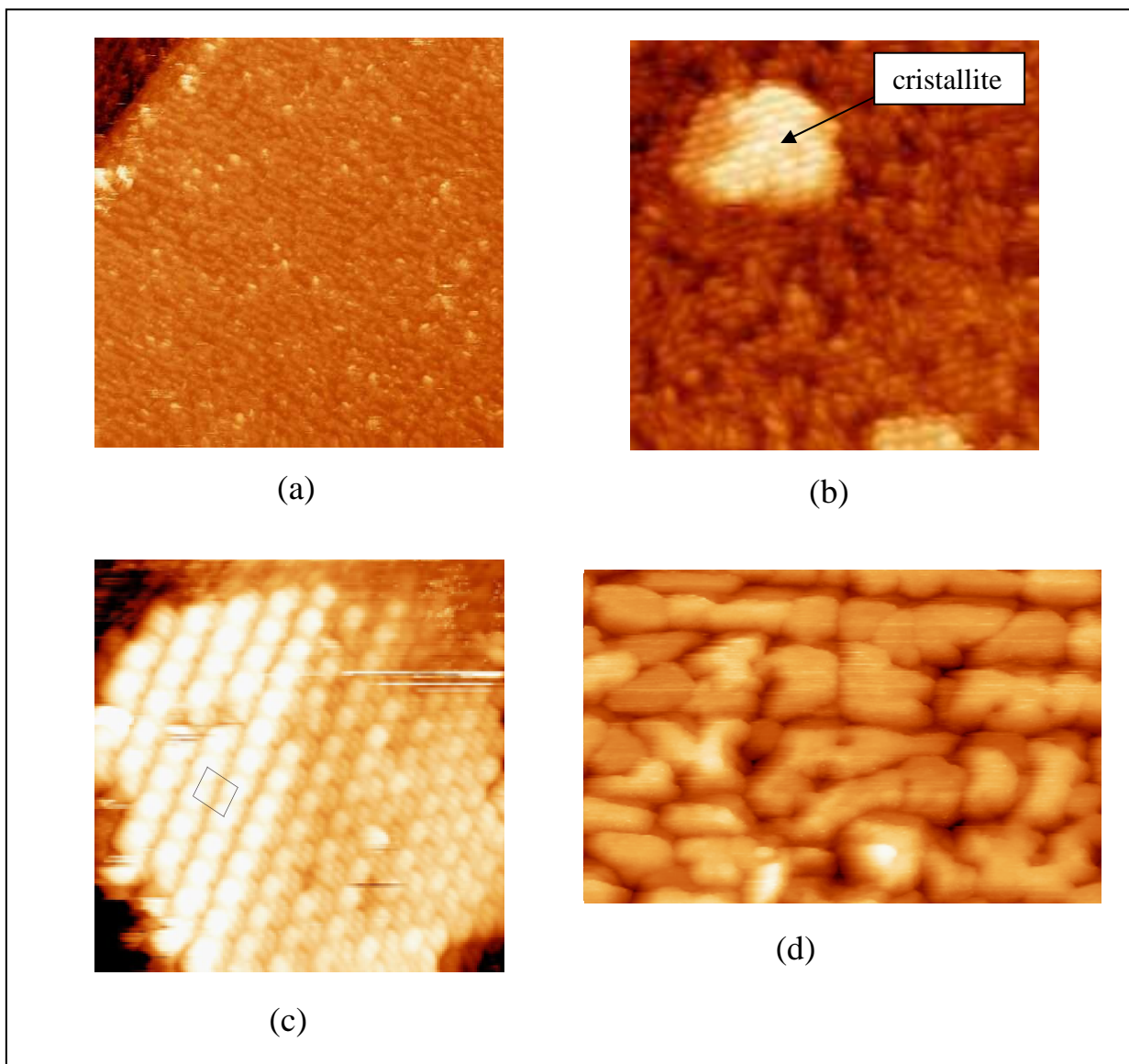


Figure 4.7 : Image STM de la surface de Pt(001) après un dépôt à température ambiante équivalent à :

(a) 1 MC ($t = 4$ min, $80 \times 80 \text{ nm}^2$, $V = 0,32 \text{ V}$, $I = 770 \text{ pA}$);

(b) 6 MC ($t = 25$ min, $35 \times 35 \text{ nm}^2$, $V = 1,70 \text{ V}$, $I = 45 \text{ pA}$);

(c) identique à (b) avec effet de zoom sur un cristallite de PTCDI ($24 \times 24 \text{ nm}^2$, $V = 1,76 \text{ V}$, $I = 633 \text{ pA}$);

(d) équivalent à 20 MC ($t = 80$ min, $497 \times 320 \text{ nm}^2$, $V = 3,16 \text{ V}$, $I = 930 \text{ pA}$);

Interprétation et discussion :

Comme dans le cas du dépôt de PTCDI sur Pt(111), la première couche adsorbée apparaît comme étant désorganisée (figure 4.7 (a)), ce qui confirme le résultat obtenu par LEED.

Pour un dépôt plus important (figure 4.7 (b)), PTCDI croît sous la forme d'îlots cristallins reposants sur une couche désordonnée de molécules. Nos images ne nous permettent pas de déterminer l'épaisseur de cette couche, qui peut être constituée d'une ou plusieurs molécules disposées les unes sur les autres.

Pour un dépôt de 25 min (figure 4.7 (b) et (c)), la hauteur des îlots est estimée à 60-70 Å, et atteint 120 à 130 Å pour un dépôt de 80 min (figure 4.7 (d)). Les paramètres de maille de la cristallite de la figure 4.6(c) sont : $a = (17,5 \pm 2,5) \text{ Å}$, $b = (19,7 \pm 0,8) \text{ Å}$ et $\gamma = 80 \pm 0,2^\circ$. Notons que cette maille élémentaire évolue continûment d'une maille contenant deux molécules (maille centrée sur la partie droite de la cristallite) à une seule (partie de gauche). Cette évolution se manifeste par l'apparition d'une rangée de molécule placée plus haute dans la maille suivant le grand axe des molécules (figure 4.7 (c)). L'erreur indiquée sur ces paramètres correspond à l'erreur moyenne obtenue sur un grand nombre de mesures effectuées sur l'image STM. Nous ne constatons aucune corrélation structurale entre celle-ci et la maille mesurée par DRX sur le monocristal. De plus, une analyse plus large réalisée sur différentes cristallites montre qu'il y a une grande variété de mailles cristallines qui ne sont pas comparables à celle attendue pour le monocristal. Notre observation est donc en contradiction avec les résultats antérieurs de C. Ludwig et al. [07, 08] qui décrivent une croissance épitaxiale de PTCDI indépendamment du substrat choisi. Les alignements des molécules dans la couche seraient selon eux déterminés par les interactions intermoléculaires entre les groupements imides. Nous remarquons (table 4.1) que les tailles des cellules élémentaires de PTCDI adsorbé sur Si(111)-H, HOPG et MoS₂ sont en effet sensiblement identiques.

Substrat	Pt(001)	Si(111) terminé H	HOPG	MoS ₂
Référence	Figure 4.7 (c)	[08]	[07]	[07]
a (Å)	17,5	14,5	14,5	14,5
b (Å)	19,7	17	16,9	17,2
$\gamma (^\circ)$	80	-	83,6	83,1

Table 4.1 : Comparaison des paramètres de maille de PTCDI déposé sur différents substrats

Le paramètre a est le même dans les colonnes 3 à 5 de ce tableau : b est plus grand que dans la structure tridimensionnelle en raison de l'empilement symétrique dans le plan $(\bar{1}, 2, \bar{1})$. Sur les différents substrats étudiés, les molécules sont adsorbées à plat et la liaison O...H-N détermine la structure en rangées observée [07, 08].

De même, les dimensions moléculaires du di-méthyle pérylène tétra-carboxylique diimide (Dime-PTCDI) sont de 17,6 Å de longueur par 9,2 Å de largeur [09]. La maille centrée que nous observons sur la figure 4.7 (c) semble donc avoir une largeur compatible avec la largeur de la molécule de Dime-PTCDI. Cependant, la première couche de Dime-PTCDI adsorbée sur Ag(111) et Ag(110) [09] a un paramètre de maille b dont la valeur est comprise entre 11,9 Å (une molécule par maille) et 17,1 Å (deux molécules par maille). Les orientations des molécules à l'intérieur de ces mailles correspondent à des distances entre rangées moléculaires comprises entre 8,4 Å et 8,5 Å, valeurs inférieures à la largeur de Dime-PTCDI. La molécule de Dime-PTCDI ayant une structure proche de PTCDI, la largeur de la maille de la figure 4.7(c) ne semble pas avoir d'équivalent, à notre connaissance, dans la littérature.

Les différences notables entre les paramètres de maille mesurés par STM et ceux attendus par DRX sur le monocristal peuvent résulter de la mise à plat des molécules sous l'effet de l'interaction perpendiculaire du substrat. Les interactions inter-moléculaires existant dans le cristal massif ne peuvent pas être identiques dans une couche où les molécules sont mises à plat. On s'attendrait à ce que l'interaction perpendiculaire du substrat diminue d'intensité avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche déposée. Force est de constater ici qu'après un dépôt équivalent à 20 monocouches, nous ne retrouvons pas encore les propriétés structurales du cristal tridimensionnel.

L'analyse STM confirme donc le résultat obtenu par AES : PTCDI croît sur Pt(001) suivant un mode de croissance de type Stranski-Krastanov. Comme dans le cas de PTCDA sur Cu (110) [10], il forme des îlots tridimensionnels sur une couche qui est ici désorganisée. Contrairement au système PTCDA / Cu(110) [10], un recuit de l'échantillon PTCDI / Pt(001) à différentes températures (50°C, 75°C, 100°C et 150°C) ne résulte pas ici en la formation d'une couche moléculaire organisée : ceci tend à montrer que l'interaction perpendiculaire entre le platine et PTCDI est bien plus forte que les interactions inter-moléculaires dans la couche organique.

4.1.3 Gap EELS du film de PTCDI

La technique de pertes d'énergie d'électrons rapides [11, 12] a permis de déduire la fonction de pertes $\text{Im}(-\epsilon^{-1})$ de différentes molécules organiques (C_6H_{12} , C_6H_{10} , C_6H_8 , C_6H_6 , C_7H_8 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ et $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$) dans l'état solide et l'état gazeux. Notons aussi les travaux de J.M. Auerhammer [13] par EELS à haute résolution (HREELS) de Cu(Pc) sur Au(001). Il n'existe pas, à notre connaissance, dans la littérature, d'articles faisant état de la mesure du gap de dérivés pérylène par la méthode REELS.

Résultat :

La figure 4.8 représente les spectres EELS enregistrés en mode réflexion. Ils ont été déconvolués pour éliminer l'effet de la résolution expérimentale [14], et décalés suivant l'axe des ordonnées (Oy) pour plus de clarté.

Les pertes d'énergie de la surface propre de Pt(001) sont essentiellement caractérisées par un large pic correspondant au plasmon de volume, localisé à 13,9 eV, à comparer à la valeur théorique de 13,5 eV [15] ainsi qu'à la valeur expérimentale de 14,3 eV [16]. Après un dépôt d'environ 6 MC sur la surface, un nouveau pic à 2,8 eV apparaît, accompagné de l'ouverture d'un faible gap de surface : la création d'une paire électron-trou localisée sur le même site moléculaire nécessite une énergie correspondant à ce gap.

Après 40 min de dépôt (équivalent de 10 MC), l'intensité de la perte à 2,8 eV augmente, alors que le pic du plasmon de volume du platine disparaît complètement. Nous pouvons également distinguer clairement l'apparition d'un pic de perte à une énergie de 6,9 eV. Les pics à 2,8 et 6,9 eV augmentent en intensité, et se détachent de plus en plus du fond continu, au fur et à mesure que la quantité déposée augmente, soit jusqu'à 80 min de dépôt.

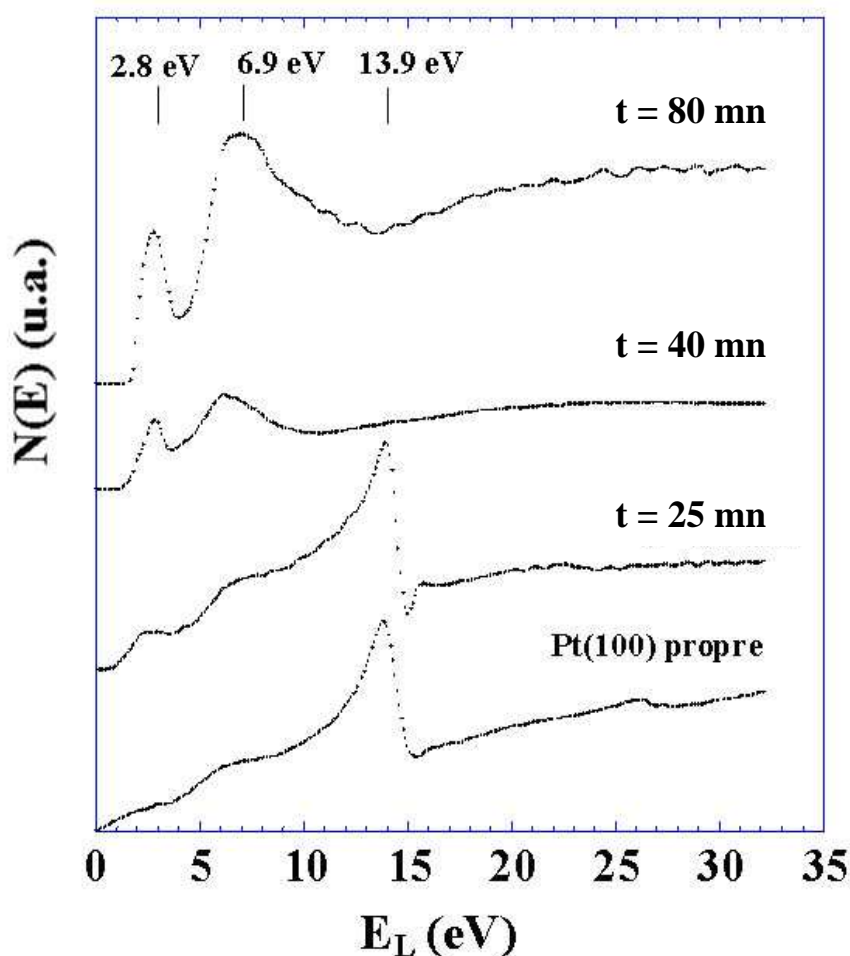


Figure 4.8 : Distribution en énergie des électrons retro-diffusés en fonction de leur énergie de liaison pour différents temps de dépôts : $t = 25$ mn (soit 6 MC), $t = 40$ mn (10 MC) et $t = 80$ mn (20 MC)[01].

Interprétation et discussion :

Nous pouvons considérer que les deux pics à 2,8 et 6,9 eV sont caractéristiques du film de PTCDI. La bande d'absorption électronique de certains dérivés du pérylène tétracarboxylique est localisée dans la gamme d'énergie 2,3 - 2,4 eV [17], valeur qui doit être comparée à la bande d'absorption du pérylène à 2,85 eV [18]. Cette transition de plus faible énergie a été expliquée [19] par le fait que le spectre d'absorption dans le visible consiste en une transition et une structure vibronique similaire à une transition $\pi \rightarrow \pi^*$ observée dans le pérylène. En vérité, l'énergie de la transition $\pi \rightarrow \pi^*$, due aux recouvrements des groupes pérylène dans le solide [20], a été calculée et devrait être localisée à environ 2,81 eV [21].

Les propriétés optiques du benzène à l'état solide ont été déterminées à partir de pertes d'énergie d'électrons rapides [11, 12], mais aussi par absorption optique en utilisant le rayonnement synchrotron [22]. Le spectre d'absorption optique du benzène est caractérisé par une bande d'absorption intense entre 6,0 et 7,5 eV associée à une transition $\pi \rightarrow \pi^*$, qui correspond au pic à 6,9 eV enregistré dans nos courbes.

L'analyse des spectres EELS (chapitre 1, paragraphe 1.2.2) révèle également l'ouverture d'un gap de surface lors du dépôt de PTCDI sur Pt(001). Sur la figure 4.8, les différents spectres ont été décalés suivant l'axe des Y pour une meilleure lisibilité de la figure. On remarque, à partir d'un temps de 25 minutes, l'apparition d'un gap dont la largeur croît avec le temps de dépôt. Etant donné que la première structure émergeant du spectre correspond à une transition entre l'état plein de plus grande énergie et le premier état vacant, le gap EELS de l'échantillon peut être estimé par l'extrapolation linéaire du front montant de la courbe de perte avec le niveau du fond continu. Nous trouvons que le gap EELS de surface s'ouvre continûment pour atteindre une valeur de $1,5 \pm 0,3$ eV pour 10 MC et de $1,8 \pm 0,2$ eV pour 20 MC. Cette valeur moyenne du gap est à comparer au gap HOMO –LUMO de 2,2 eV, différence énergétique entre le dernier état plein et le premier état vacant [23, 24].

Une valeur du gap EELS supérieur à 2,2 eV est également attendue pour la phase gazeuse, si l'on considère une stabilisation du niveau HOMO (de l'ordre de 1 eV) induite par les énergies de polarisation à l'état solide [25]. De plus, les largeurs des bandes de valence et de conduction du film de PTCDI dépendent fortement de l'empilement [26].

En résumé, la plus faible valeur du gap EELS de films fin de PTCDI déposé sur Pt(001) peut être la conséquence de plusieurs facteurs :

- la comparaison directe des propriétés optiques et le spectre des pertes d'énergie peut être ici non appropriée [27] ;
- la technique REELS étant sensible aux propriétés de surface, nous nous attendons à ce que les propriétés électroniques locales du film soient différentes de celles du volume [28, 29] ;
- la largeur du gap varie avec l'empilement moléculaire [26] et dépend du mécanisme de croissance du film de PTCDI ;
- la valeur déduite du gap EELS représente une valeur moyenne sur la zone analysée, une valeur plus importante pourrait être obtenue pour les plus grosses cristallites (ce qui ne peut être réalisée ici);
- le gap mesuré est lié à l'énergie de l'exciton, plus faible que la différence d'énergie entre les bandes polaroniques positives et négatives (chapitre 2, paragraphe 2.1).

Il aurait été intéressant de comparer le gap déterminé par la méthode REELS avec une mesure du gap local de nos films par STS. Cette comparaison n'a pas pu être réalisée en raison d'une irreproductibilité des mesures (localisation pointe-cristallite), ainsi que du niveau

de bruit important des courbes de conductance différentielle normalisée, courbes calculées à partir des courbes $I(V)$ [01]. Il est admis que le niveau de bruit des spectres STS des surfaces semi-conductrices est plus important que celui de spectres enregistrés sur des surfaces métalliques [30]. Le bruit des courbes de STS tunnel a été associé aux inhomogénéités de la densité locale d'états [30], et peut être reliée, ici, à l'existence d'une couche de PTCDI désorganisée entre la surface de Pt(001) et les cristallites de PTCDI.

4.2 Croissance de Pd(Pc) sur Pt(001)

Des dépôts de Cu(Pc) ont été réalisés sur les faces (111) de Cu[31], Au[32], Ag[33] ou Si[32, 34], ainsi que sur les faces (001) de Cu[35, 32] ou Si[36]. Seuls J.C. Buchhloz et G.A. Somorjai [31] ont suivi par LEED la croissance de Cu(Pc) sur Cu(001) et (111) à la température ambiante; la première couche mono-moléculaire est ordonnée, de même que les multicouches déposées. Si on observe la même structure de la première monocouche pour Cu(Pc), Fe(Pc) et H₂(Pc) sur Cu(001), il n'en va pas exactement de même pour Cu(111) : l'interaction de l'atome métallique central avec le substrat semble, dans ce cas, déterminante pour la structure du film cristallin en cours de croissance [31].

Nous présentons ici les premiers résultats, à notre connaissance, de la croissance de Pd(Pc) sur Pt(001). Rappelons ici que la croissance de Cu(Pc) sur Pt(111) ne conduit pas à la formation d'un film ordonné : il semble que l'état de désordre de la première couche déposée influe de manière très critique sur l'ordre cristallin de la multicouche [31].

4.2.1 Etude par AES et LEED

Résultats :

La figure 4.9 représente l'évolution de l'intensité de la transition Auger à 67 eV du platine et à 351 eV du carbone en fonction du temps de dépôt. Les valeurs ont été normalisées à l'aide des coefficients de sensibilité Auger issus des tables, ce qui permet à la fois de s'affranchir des variations de courant incident durant la cinétique et de déduire la stoechiométrie du dépôt. Nous observons une augmentation continue de l'intensité Auger des différents constituants de la couche moléculaire (carbone, palladium et azote), associée à une décroissance de celle du platine. La transition Auger du platine (67 eV) reste visible pour un dépôt de 35 minutes.

Contrairement au cas de PTCDI, l'analyse semi-quantitative d'un dépôt épais (figure 4.10, $t = 34$ mn) de Pd(Pc) ne correspond pas à la stoechiométrie attendue de la molécule. Les proportions relatives du carbone, de l'azote et du palladium sont de 66,6%, 31,2% et 2,7%, à comparer à 78%, 19,5% et 2,4% respectivement, calculées à partir de la composition de Pd(Pc) : C₃₂H₁₆N₈Pd. Cependant, il est difficile de conclure car l'utilisation des facteurs de sensibilité Auger issus des tables [04] conduit à une incertitude relative d'environ 20% sur les proportions déterminées.

Au cours du dépôt, l'évolution du diagramme LEED de la surface ne révèle aucune tache de diffraction supplémentaire. Après 2 minutes, les taches de diffraction du substrat de platine deviennent floues pour disparaître complètement au bout de 4 minutes : il n'existe plus alors qu'une structure [1x1] (identique à celles des figures 4.3 (c) et (d)).

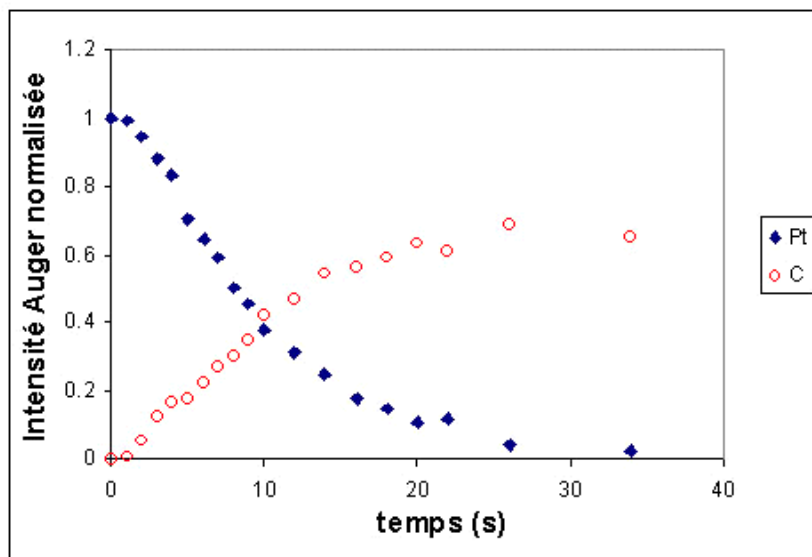


Figure 4.9 : Evolution de l'intensité des signaux Auger du Platine (67eV) et du carbone (273 eV) en fonction du temps de dépôt de Pd(Pc).

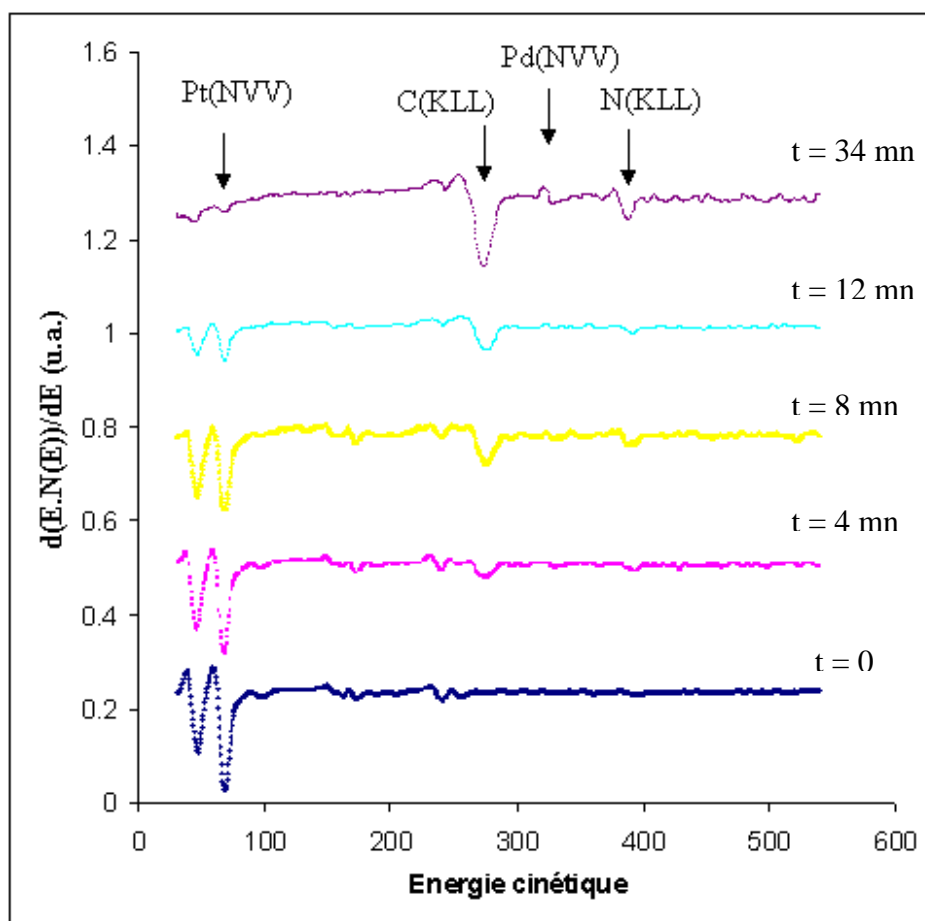


Figure 4.10 : Evolution des pics Auger du platine et de Pd(Pc) au cours de la croissance.

Interprétation et discussion :

Des études précédentes concernant l'adsorption de phthalocyanines sur le cuivre [31], l'argent [37] et l'or [38] ont montré que les molécules se mettaient à plat sur la surface. Afin de déterminer le temps nécessaire au dépôt d'une monocouche moléculaire de Pd(Pc), nous avons admis tout d'abord que :

$$\frac{I_{Pt}(1 \text{ MC Pd(Pc)})}{I_{Pt}(0 \text{ MC Pd(Pc)})} = \frac{I_{Pt}(1 \text{ MC PTCDI})}{I_{Pt}(0 \text{ MC PTCDI})} \approx 0.6$$

Cette approximation implique que :

- les densités des couches désordonnées de PTCDI et de Pd(Pc) sont proches ;
- l'atténuation de l'intensité due aux collisions inélastiques subies par les électrons Auger du substrat au travers les couches de PTCDI ou Pd(Pc) est la même. Dès lors, le l.p.m.i. d'une couche de Pd(Pc) est identique à celui calculé pour une couche de PTCDI à plat sur Pt(001), soit 8 Å.

A partir de la cinétique de croissance de la figure 4.9 et du l.p.m.i calculé lors de l'adsorption de PTCDI sur Pt(001), nous estimons un temps de dépôt compris entre 6 et 7 minutes pour obtenir l'équivalent d'une MC de Pd(Pc) à plat sur Pt(001) . Dans le cas de PTCDI, la formation d'une couche complète est associée à la disparition en LEED de la reconstruction de Pt(001). Ici, la disparition de la reconstruction ($t \approx 4$ mn) précéderait donc la formation de la monocouche complète. L'approximation énoncée ci dessus n'est donc pas pertinente, et il nous semble préférable d'associer la disparition de la reconstruction du platine à la formation de la monocouche de Pd(Pc), soit 4 minutes.

Comme pour le système PTCDI / Pt(001), la transition Auger du platine à 67 eV est toujours observable pour des dépôts importants (> 10 MC). Il semble donc que nous ayons aussi pour Pd(Pc) une croissance d'amas tridimensionnels sur une première couche mono-moléculaire désordonnée.

Comme cela a été dit plus haut, la croissance de Cu(Pc) sur Pt(111) conduit à la formation d'un dépôt désordonné [31]. Nous retrouvons le même phénomène ici pour Pd(Pc) sur Pt(001). Le platine ($5d^9 6s^1$) a tendance à se lier plus fortement aux cycles aromatiques que le cuivre ($3d^{10} 4s^1$) du fait que sa bande d est partiellement remplie [31]. Il en résulte la formation d'une monocouche organique Cu(Pc) désordonnée et la croissance d'un film multicouche lui-même désordonné. Dans notre étude, le diagramme de diffraction LEED ne montre pas d'ordre dans le film Pd(Pc) déposé, d'épaisseur équivalente à 8 monocouches.

Enfin, par analogie avec ce qui a été trouvé pour la croissance de PTCDI, nous concluons que le mécanisme de croissance de Pd(Pc) sur Pt(001) est aussi de type Stranski-Krastanov.

L'écart de stœchiométrie entre celle déterminée par AES et celle attendue peut avoir en fait diverses origines, comme une dégradation de la couche moléculaire au cours de la cinétique par les instruments d'analyse, une imprécision sur les coefficients de sensibilité adoptés ou encore une altération de la molécule par le platine. L'hypothèse d'une dégradation de la couche moléculaire sous faisceau d'électrons semble peu probable, car le dépôt de PTCDI a été lui même soumis à des doses d'électrons identiques. Nous pensons que la stoechiométrie déduite de l'expérience est probablement conforme à ce qui est attendu, compte tenu de la précision sur les coefficients de sensibilité Auger. Pour, trancher il faudrait disposer de standards pour étalonner notre système Auger.

4.2.2 Etude par STM

L'analyse LEED n'ayant pas montré l'existence d'une couche ordonnée de Pd(Pc), nous avons donc repris l'étude structurale par STM.

Résultats :

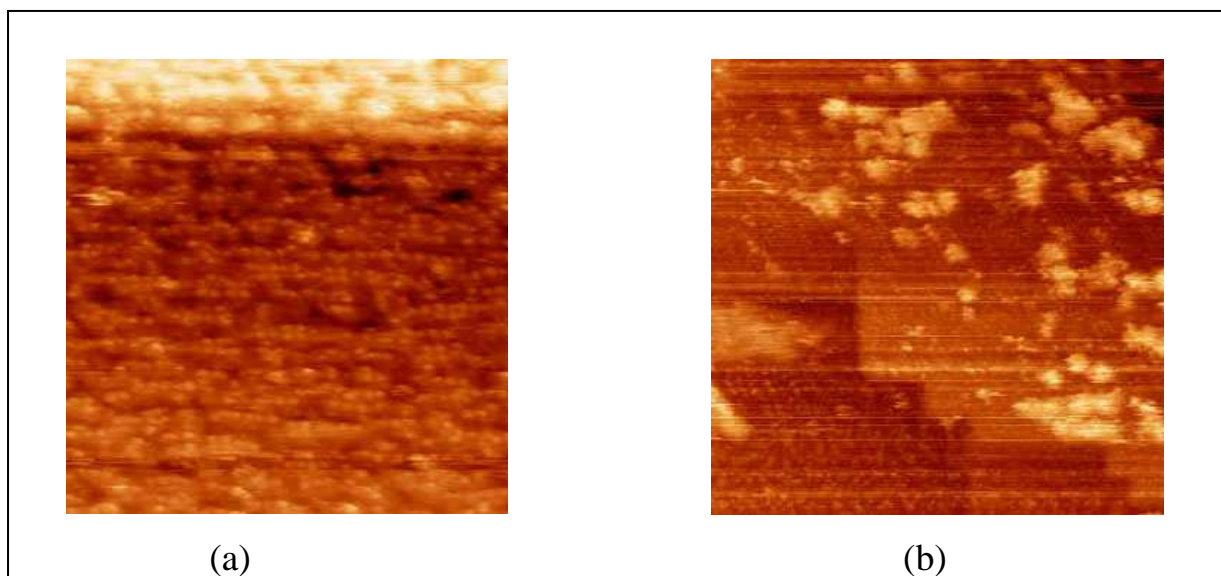


Figure 4.11 : Image STM de la surface de Pt(001) après le dépôt à température ambiante de :
(a) l'équivalent d'une MC ($t = 4 \text{ min}$, $32.1 \times 33 \text{ nm}^2$, $V = 0.48 \text{ V}$, $I = 611 \text{ pA}$).
(b) l'équivalent d'environ six MC ($t = 25 \text{ min}$, $500 \times 500 \text{ nm}^2$, $V = -6 \text{ V}$, $I = 40 \text{ pA}$.)

La caractérisation par STM a été effectuée pour deux temps de dépôt différents (figure 4.11). Pour un dépôt de 4 minutes, soit l'équivalent d'une MC moléculaire, la surface est

recouverte de lobes d'intensité désorganisés (figure 4.11(a)) formant une couche désordonnée. Ces lobes sont rassemblés par groupes de deux, trois ou quatre.

Pour un dépôt de vingt cinq minutes, nous observons la formation d'amas tridimensionnels, ce qui confirme que le mode de croissance est bien de type Stranski-Krastanov.

L'analyse par STM du système Pd(Pc)/Pt(001) s'est révélée extrêmement difficile en raison du manque de stabilité et de reproductibilité des images enregistrées.

Interprétation et discussion :

L'observation par STM de phtalocyanines adsorbées sur des surfaces métalliques ou semi-conductrices fait apparaître quatre lobes d'intensité disposés en carré qui sont la signature des parties benzopyrroles de la molécule [39, 32]. C'est ce que l'on voit partiellement sur la figure 4.11(a). Cependant, une grande partie des lobes imagés sont regroupés seulement par deux ou trois (fig. 4.12). Une dégradation du film au cours de l'analyse Auger pourrait expliquer cette observation. Néanmoins, la topographie de surface révélée par STM est grandement dépendante des conditions d'imagerie et de la structure électronique locale du film organique. Il se peut donc que le fait d'observer des lobes qui ne sont pas tous regroupés par 4 ne soit qu'un effet électronique.

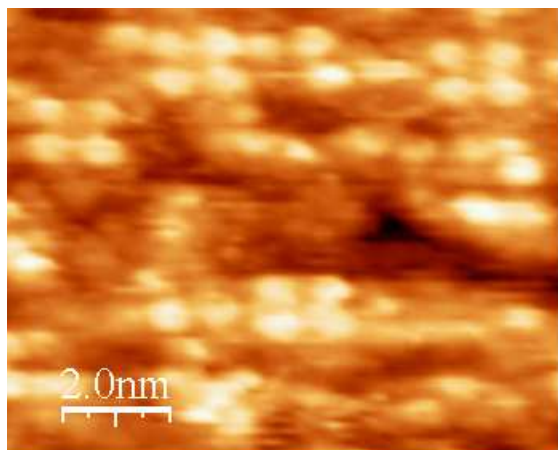


Figure 4.12 Agrandissement de la figure 4.11 (a) ($9,9 \times 8 \text{ nm}^2$, $V = 0,48 \text{ V}$, $I = 611 \text{ pA}$).

Dans l'hypothèse où l'aspect observé correspondrait à une destruction des molécules, nous ne pouvons mettre en cause, cette fois-ci, les faisceaux d'électrons employés durant les analyses AES et LEED. En effet, les analyses LEED et AES sont réalisées localement sur une zone de moins d'un millimètre carré de surface, tandis que les analyses STM de différentes zones de l'échantillon (5 zones de $10 \times 10 \text{ }\mu\text{m}^2$ réparties sur l'échantillon de surface 25 mm^2)

montre que l'on retrouve cette image de molécules incomplètes partout. De plus, le désordre structural observé pourrait être expliqué par les forts champs électriques appliqués aux molécules durant l'analyse STM : le passage de la pointe sur la surface peut même engendrer un déplacement des molécules. Comme nous le verrons dans le chapitre 5 (adsorption de Pd(Pc) sur Au(001)), l'analyse STM peut être mise hors de cause et, de fait, seule une interaction forte entre le platine et les molécules permet de rendre compte de nos observations.

Pour un dépôt plus important de Pd(Pc), nous observons la formation d'amas tridimensionnels. Contrairement à l'étude des cristallites de PTCDI, nous n'avons pas pu obtenir la résolution moléculaire sur ces amas : durant les analyses STM, la forte interaction entre les molécules et la pointe s'est traduite par des changements ininterrompus de l'image topographique traduisant une faible énergie de cohésion dans la couche de phtalocyanines. Nous avons vu que les molécules de PTCDI étaient liées entre elles par des liaisons hydrogène (chapitre 2, paragraphe 2.3). Dans le cas de Pd(Pc), seules les liaisons de Van Der Waals assurent la cohésion des amas moléculaires, ce qui se traduit par une plus faible stabilité de la couche au passage de la pointe STM.

Enfin, l'ensemble des résultats obtenus par STM montre que la croissance de Pd(Pc) sur la face (001) du platine obéit également à un mode de croissance de type Stranski-Krastanov.

4.2.3 Gap EELS de surface de Pd(Pc)

Il n'existe, à notre connaissance, que peu de publications relatives à des pertes d'énergie en réflexion de films de phtalocyanines. Les spectres EELS des films de H₂(Pc), VO(Pc) et Pb(Pc), adsorbés sur des substrats de Si [40] ainsi que ceux obtenus pour Cu(Pc) adsorbé sur la surface d'Al [41] présentent tous la même structure et font apparaître des pics dans la gamme des excitations $\pi \rightarrow \pi^*$, en bon accord avec les résultats d'absorption optique en phase gazeuse [42].

Résultat :

La figure 4.13 représente successivement les spectres EELS enregistrés en mode réflexion pour une MC, pour l'équivalent de six MC, et, pour l'équivalent de treize MC de Pd(Pc) adsorbées sur la face (001) du platine. Là encore, les spectres sont décalés le long de l'axe des Y par souci de lisibilité de la figure.

Dès le dépôt d'une MC, une double structure à basse énergie (entre 2 et 5 eV) apparaît, ainsi qu'un large pic centré à 9 eV. Bien que la quantité déposée soit très faible, le plasmon de volume du platine à 13,9 eV disparaît complètement.

Après le dépôt de 6 MC, un pic à 2,5 eV apparaît, ainsi qu'un épaulement localisé à 4,5 eV. Nous observons également l'ouverture d'un faible gap de surface.

Pour 13 MC adsorbées, l'intensité des pics à 2,5 eV et à 9 eV augmente. Le gap EELS déduit (voir chapitre 1, paragraphe 1.2 pour la méthode de détermination) atteint alors 1,2 eV.

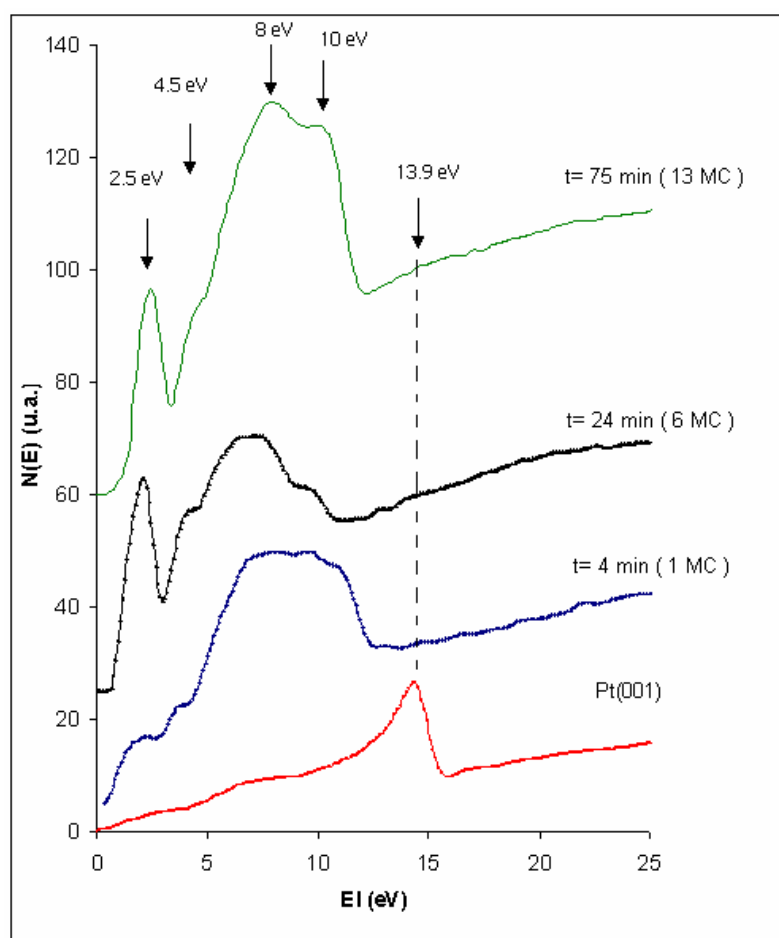


Figure 4.13 : Distribution en énergie des électrons rétro diffusés en fonction de leur énergie de liaison et pour différents temps de dépôt : $t = 4$ mn (1 MC), $t = 25$ mn (6 MC) et $t = 75$ mn (13 MC).

Interprétation et discussion :

Expérimentalement, le spectre d'absorption des métallo-phtalocyanines est composé de deux bandes très intenses associées à des transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ [43]. La première, localisée autour

de 1,8 eV et dénommée bande Q, correspond à une transition depuis le dernier état plein (a_{1u}) vers le premier état vacant (e_g). Une seconde bande localisée à 3-4 eV est associée à des transitions électroniques depuis des niveaux plus profonds (a_{2u}) que le HOMO vers le niveau du premier état vacant (e_g) et s'appelle la bande de Soret.

Il est tentant d'associer les pics à 2,5 eV et 4,5 eV respectivement aux bandes Q et de Soret de la phtalocyanine de palladium.

Le calcul de la densité d'états de la phtalocyanine ($H_2(Pc)$) a montré qu'au-delà de 6 eV, le spectre d'absorption des phtalocyanines correspond aux absorptions des groupements benzènes et pyrroles [44]. Les pics intenses autour de 9 eV correspondent, comme dans le cas de PTCDI, à des pertes dans les groupements périphériques de la molécule. Nous pouvons en conclure que les spectres EELS des couches de Pd(Pc) sur Pt(001) sont comparables aux résultats obtenus par absorption optique et électronique [41, 44].

L'extrapolation du front montant des pertes avec le niveau du fond continu (chapitre 1, révèle l'ouverture d'un gap de surface de 0,5 eV pour un dépôt de six MC qui évolue jusqu'à une valeur de 1,2 eV pour treize MC déposées. Cette valeur est plutôt faible comparée à la valeur du gap optique de 1,8 eV généralement admise. Cependant, comme dans le cas de PTCDI, la morphologie du film (formation d'amas sur la surface) influe [45] sur la valeur du gap et des propriétés électroniques, soit par des phénomènes de polarisation [45, 46,], soit par une contribution d'électrons provenant de zones plus faiblement recouvertes : des électrons provenant du métal peuvent contribuer au signal, si l'épaisseur de la couche organique le recouvrant est suffisamment faible (i.e. entre les amas).

4.3 Discussion

Un des points marquants de cette étude est la disparition de la reconstruction de surface du platine après la formation d'une couche organique complète. Ce comportement, observé pour les deux types de molécules, traduit une forte interaction entre les molécules et le platine. La face (001) du platine présente ainsi un comportement différent de la face (001) de l'or sur laquelle Cu(Pc) et PTCDA s'organisent [12, 47] tout en préservant la reconstruction de surface. Notre résultat peut s'expliquer par une forte réactivité de la face (001) du platine. La surface de Pt(001), de par sa reconstruction, minimise l'énergie de son interface avec le vide. Lorsqu'une molécule s'adsorbe sur la surface, l'interface avec le vide disparaît et les atomes contenus dans le plan de reconstruction retrouvent une position d'équilibre identique à

celle du plan sous-jacent (celle d'un plan du volume). Comme nous l'avons vu dans le cas de Pt(111) (voir chapitre 3), nous pouvons également évoquer un effet électronique inhérent à sa structure électronique : sa structure électronique en $5d^9 6s^1$ fait qu'il ne manque qu'un électron à la bande d du platine pour être complète, ce qui doit normalement se traduire par un transfert de charges entre les molécules en première couche et la surface. Cette forte interaction localisée au niveau de la couche en contact avec le platine correspond bien aux observations STM ainsi qu'à la forme des cinétiques déterminées par AES. En effet, une fois la surface métallique passivée par la première couche adsorbée, les molécules sont moins liées et peuvent mieux migrer afin de former des amas tridimensionnels. Dans le cas de PTCDI, l'organisation observée dans les amas implique une grande mobilité des molécules et une plus faible interaction perpendiculaire entre ces molécules et celles localisées dans la première couche. Cependant, l'analyse STM nous a démontré que les amas tridimensionnels de PTCDI présentent une grande variété de mailles. Les paramètres de maille observés ne correspondent pas à ce que l'on peut attendre du monocristal, ce qui est probablement induit par le désordre de la couche moléculaire sous-jacente.

L'analyse EELS des films montre que, comme dans le cas de l'adsorption optique, les pertes associées aux films organiques sont essentiellement dues aux groupements benzène (PTCDI et Pd(Pc)) et pyrroles (Pd(Pc)), à l'exception de la transition de la HOMO vers la LUMO. La plus faible valeur du gap obtenue par REELS est probablement une conséquence de l'interaction des molécules avec le platine, qui induit un désordre important. L'énergie de l'exciton étant bornée par la différence d'énergie entre les bandes polaroniques P^- et P^+ , l'élargissement de ces bandes polaroniques se traduit par une diminution du gap mesuré.

La réactivité de la face (001) du platine ne permet pas d'obtenir des films minces de PTCDI ou Pd(Pc) organisés, ce qui est donc préjudiciable pour les propriétés de transport de charge au travers de ces films. Un mode de croissance, couche cristalline par couche cristalline, assure en effet, de bien meilleures propriétés de transport de charge à travers ces films. Nous voulions réaliser des mesures $I(V)$ sur l'hétérostructure métal / Pd(Pc) / PTCDI / métal. Nous avons donc finalement décidé de faire les dépôts sur la surface (001) de l'or, dont il a été démontré que ce substrat favorise la croissance de premières monocouches bien ordonnées.

Bibliographie

- [01] O. Guillermet, A. Glachant, J.Y. Hoarau, J.C. Mossoyan, M. Mossoyan, Surf. Sci. 548 (2004) 129.
- [02] A. Borg, A. M. Hilmen, E. Bergene, Surf. Sci. 306 (1994) 10.
- [03] M.A. Van Hove et al. Surf. Sci. 103 (1981) 189.
- [04] K.D. Childs et al., *Handbook of Auger Electron spectroscopy*, Third Edition. Physical Electronics Inc., (1995).
- [05] J.P. Biberian, G.A. Somorjai, Appl. Surf. Sci. 2 (1979) 352.
- [06] A. Jablonski, S. tougaard, J. Vac. Technol. A8 (1990) 106.
- [07] C. Ludwig et al., Z. Phys. B 93, (1994) 365.
- [08] B. Uder et al., Z. Phys. B 97, (1995) 389.
- [09] K. Glöcker et al., Surf. Sci. 405 (1998) 1.
- [10] M. Stöhr, M. Gabriel et R. Möller, Surf. Sci 507-510 (2002) 330.
- [11] U. Killat, Z. Physik 263 (1973) 83.
- [12] U. Killat, J. Phys. C (Solid State Phys.) 7 (1974) 2396.
- [13] J.M. Auerhammer, M. Knupfer, H. Peisert et J. Fink, Surf. Sci. 506 (2002) 333.
- [14] P. Poveda et A. Glachant, Surf. Sci. 323 (1995) 258 (et les références citées).
- [15] H. Raether, in : G. Hötler (Ed), *Excitations of Plasmons and Interband Transitions by Electrons*, Springer Tracts in Moderne Physics, vol. 38, Springer, Berlin, 1965, P. 85.
- [16] C.J. Powell, Proc. Phys. Soc. LXXVI (1960) 5, 593.
- [17] R. Mercadante, M. Trsic, J. Duff et R. Aroca, J. Mol. Struct.(Theochem) 394 (1997) 215.
- [18] H. Du, R.A. Fuh, J. Li, A. Corkan et J.S. Lindsey, Photochem. Photobiol. 68 (1998) 141.
- [19] L.B.A Johansson et H. Langhals, Spectrochim. Acta (Part A) 47 (1991) 857.
- [20] R. Mercadante, M. Trsic et R. Aroca, J. Mol. Struct. (Theochem) 394 (1991) 141.
- [21] M. Adachi, Y. Murata et S. Nakamura, J. Phys. Chem. 99 (1995) 14240.
- [22] E.E. Koch et A. Otto, Chem. Phys. Lett. 12 (1972) 476.
- [23] C.M. Fischer, M. Burghard, S. Roth et K. Klitzing, Europhys. Lett. 28 (1994), 129.
- [24] E. Itoh, M. Iwamoto, M. Burghard et S. Roth, Jpn. J. Phys., 39 (2000) 5146.
- [25] I.G. Hill et al., Chem. Phys. Lett. 317 (2000) 444.
- [26] S. Schintke et W.D. Schneider, J. Phys. Cond. Matter 16 (2004) R49-R81.; P.M. Kasmaier et R. Hoffmann, J. Am. Chem. Soc., 116 (1994) 9684.
- [27] P. Poveda, A. Glachant, Surf. Sci. 323 (1995) 258 (et les références citées)
- [28] S. Russo et C. Noguera, Surf. Sci. 262 (1992) 245.

- [29] C. Noguera, J. Goniakowski et S. Bouette-Russo, *Surf. Sci.* 287/288 (1993) 188.
- [30] M. Xu et al. *Surf. Sci.* 541 (2003) 14.
- [31] J.C. Buchholz et G.A. Somorjai, *J. Chem. Phys.* 66(2) (1977) 573.
- [32] P.H. Lippel et al., *Phys. Rev. Lett.* Vol. 62 n°2 (1999) 171.
- [33] J.Y. Grand et al. *Surf. Sci.* 366 (1996) 403.
- [34] M. Nakamura, Y. Morita et H. Tokumoto, *Surf. Sci.* 113/114 (1997) 316.
- [35] I.G. Hill, A. Kahn, Z.G. Soos et R.A. Pascal, *Chem. Phys. Lett.* 327 (2000) 181.
- [36] T. Nonaka et al. *Thin. Sol. Films* 256 (1995) 262.
- [37] J.-Y. Grand et al., *Surf. Sci.* 366 (1996) 403.
- [38] S.F. Alvarado, L. Rossi, P. Müller et W. Rieb, *Syn. Met.* 122 (2001) 73.
- [39] M.D. Upward, P.H. Beton et P. Moriarty, *Surf. Sci.* 441 (1999) 21.
- [40] H. Tada, K. Saiki, et A. Koma, *Jpn.J.Appl.Phys.* 28 (1989) L877-L880.
- [41] A. Ruocco, M.P. Donzello, F. Evangelista et G. Stefani, *Phys., Rev. B* 67, (2003) 155408.
- [42] J.Simon et J.-J. André, *Molécular Semiconductors*, p89.
- [43] J.Simon et J.-J. André, *Molécular Semiconductors*, chapitre 3.
- [44] L. Patrone et al., *Chem. Phys.* 281 (2002) 325.
- [45] P.M. Kasmaier et R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, 116 (1994) 9684.
- [46] J. Cornil, D. Beljonne, J.P. Calbert et J.L. Brédas, *Adv. Mater.* 2001, 13, n° 14, 1053.
- [47] S. Mannsfeld et al., *Org. El.* 2 (2001) 121.

Chapitre 5

Réalisation de l'hétérostructure W / PTCDI / Pd(Pc) /

Au(001)

Les surfaces cristallines de l'or ((001) et (111)) sont parmi les plus employées pour l'étude de la croissance de films moléculaires sur les métaux. Dans le domaine de la monocouche, les dépôts de phtalocyanines et dérivés du pérylène se traduisent alors généralement par la formation de surstructures organisées, commensurables ou incommensurable [01, 02]. Contrairement à ce qui est observé pour la croissance de PTCDI sur Au(111) [01], l'orientation des phases de PTCDI sur Au(001) est indépendante de la vitesse de dépôt, ainsi que de l'épaisseur de la couche moléculaire déposée (jusqu'à 5 MC). De plus, la structure du dépôt reste pratiquement inchangée quelle que soit son épaisseur. La surface de Au(001) semble donc constituer une surface de choix pour la réalisation de l'hétérostructure PTCDI/Pd(Pc)/métal.

Il aurait été intéressant de faire une étude de cinétique de croissance de PTCDI et Pd(Pc) sur Au(001), comme cela a été réalisé ici pour les substrats Pt(111) et Pt(001). Dans l'éventualité d'un mécanisme de croissance de type Franck Van der Merwe, il aurait été de plus intéressant de faire croître une ou plusieurs couches mono-moléculaires de PTCDI sur une ou plusieurs couches de Pd(Pc) déposées sur Au(001). La structure des phases cristallines de PTCDI sur Pd(Pc), de même que la nature de l'interface PTCDI/Pd(Pc) auraient été non moins intéressantes à explorer. Ces expériences qui étaient initialement programmées, n'ont pas pu être réalisées par manque de temps. Enfin, l'étude structurale par LEED des couches organiques adsorbées n'a pas pu être menée à bien du fait de la mauvaise résolution de notre diffracteur d'électrons lents. La structure des phases organiques déposées, ainsi que les mesures courant – tension, ont donc été réalisées par STM et STS, au cours des quelques périodes d'expérience qui nous ont été accordées sur le système commun du laboratoire. Il était important pour nous, en effet, de corrélérer les cinétiques de croissance avec l'analyse structurale du dépôt. Comme nous l'avons vu, ces dernières ont tout d'abord été étudiées sur les substrats Pt(111), puis Pt(001). Des dépôts organisés ont pu être identifiés et analysés par STM sur Pt(001) : nous avons pu ainsi calibrer les vitesses de dépôt de nos sources d'évaporation de PTCDI et Pd(Pc). Compte tenu du temps qu'il nous restait dans le cadre de ce travail, nous avons donc décidé de ne pas recommencer une étude de cinétique de

croissance des deux types de molécules sur Au(001). Cette étude aurait certes permis, en particulier, d'identifier dans les deux cas le mécanisme de croissance de la première couche organique sur la surface reconstruite Au(001)-hex.

De fait, nous avons utilisé les calibrations indiquées plus haut des dépôts des monocouches de PTCDI et de Pd(Pc) pour étudier l'hétérostructure W / 1 MC PTCDI / 1 MC Pd(Pc) / Au(001) par STS (caractéristiques I(V)) et STM (aspect structural du dépôt PTCDI / Pd(Pc)). Il est clair que dans ces conditions, il ne nous est pas possible de reproduire l'expérience de Fischer et al [03] relative à l'hétérostructure Au / 6 MC PTCDI / 6 MC Pd(Pc) / Au (qui concerne des films plus épais). De plus, dans notre cas, l'électrode de grille (pointe de tungstène) n'a jamais été réellement en contact avec la couche organique, nous avons travaillé ici en mode "spectroscopie". La boucle de régulation du STM et le balayage de la surface sont tout d'abord arrêtés simultanément pour des conditions d'imageries préalablement définies. Le courant est alors enregistré durant l'application d'une rampe de tension entre la pointe et la surface sondée.

5.1 Analyse par STM de l'adsorption de Pd(Pc) sur Au(001)-hex

Pour obtenir l'équivalent d'une monocouche de Pd(Pc), nous nous sommes donc basés sur les vitesses de dépôt précédemment étalonnées pour Pt(001).

Résultats

L'image STM de la figure 5.1 correspond à la surface Au(001) après la procédure de nettoyage (chap. 1.6). L'étude par LEED des différentes zones de l'échantillon, montre l'existence de taches fractionnaires de diffraction, indiquant que la surface est reconstruite. La reconstruction est caractérisée par des bandes parallèles, orientées suivant les directions $\langle 1\ 1\ 0 \rangle$ et $\langle \bar{1}\ 1\ 0 \rangle$ du substrat : ces bandes font apparaître un motif quasi-hexagonal (fig. 5.1 (a)). L'étude structurale par LEED [04] montre que la surstructure qui en résulte est Au(001)-c[26x68] notée plus simplement ici Au(001)-hex. Elle peut d'ailleurs être confondue avec une surstructure [5x20] si la résolution de l'analyseur LEED n'est pas bonne [05]. Cette surstructure de Au(001) est induite par l'existence de dislocations dans deux directions [05] :

- dans une direction, des chaînes de longueur finie sont décalées tous les 14 atomes,
- dans l'autre direction, une faute d'empilement des chaînes apparaît toutes les 34 chaînes.

Une autre analyse par STM [06] a conduit à la formation d'une maille hexagonale formant, en notation matricielle, une surstructure $\begin{pmatrix} 26 & 0 \\ -5 & 48 \end{pmatrix}$. Enfin, une étude par LEED en haute résolution (HRLEED) [04] a révélé qu'un espacement faible des marches induit une reconstruction dont la maille est $[5 \times 28]$ et dont les cotés sont alignés parallèlement aux bords de marches (parallèlement à $\langle 1\ 1\ 0 \rangle$ et $\langle \bar{1}\ 1\ 0 \rangle$).

Bien que les mailles de reconstruction de la surface de Au(001) évoquées soient différentes, la structure est unanimement décrite comme étant constituée d'un motif quasi-hexagonal avec des canaux dont la largeur correspond à 5 fois le paramètre d'un plan de volume. Par la suite et conformément aux travaux de Y.-F. Liew et G.-C. Wang [04], si l'on admet que les canaux de la reconstruction sont orientés suivant $\langle \bar{1}\ 1\ 0 \rangle$, tandis que le côté transverse est dirigé suivant $\langle 1\ 1\ 0 \rangle$, nous considérerons que le motif hexagonal est constitué de lignes d'atomes orientées suivant la direction $\langle \bar{1}\ 1\ 0 \rangle$ et espacées de $2,33 \pm 0,10\ \text{\AA}$ [04] suivant la direction $\langle 1\ 1\ 0 \rangle$. A l'intérieur de ces lignes, les atomes sont disposés tous les $2,77 \pm 0,10\ \text{\AA}$ [04] suivant la direction $\langle \bar{1}\ 1\ 0 \rangle$ (voir la figure 5.5 a). Ces valeurs représentent respectivement une contraction de $\sim 19\ \%$ et $3,6\ \%$ du paramètre de maille [04], ce qui est conforme à nos mesures STM (bien que la maille de la reconstruction soit difficile à identifier).

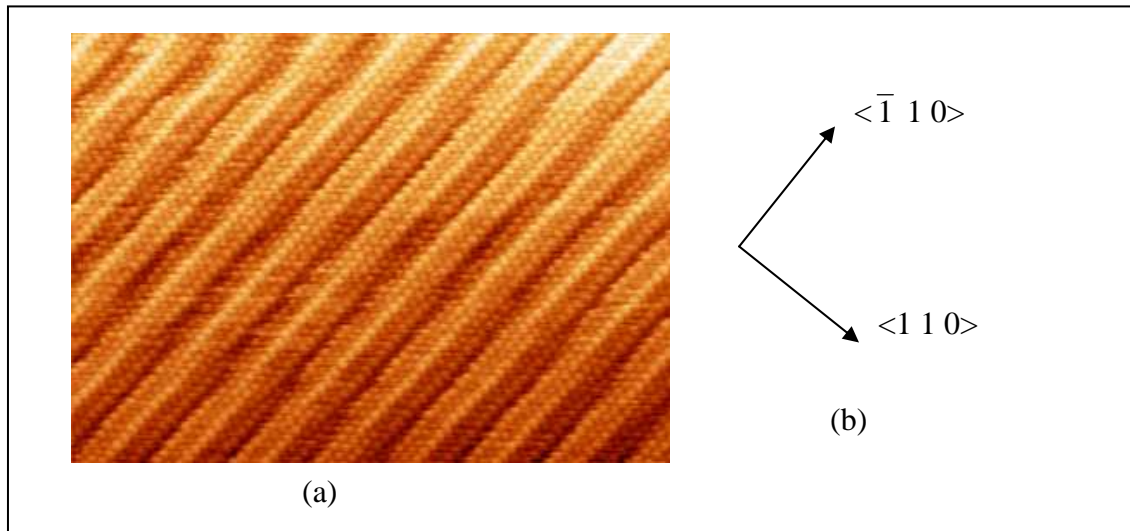


Figure 5.1 : a) Image STM de la surface propre de Au(001)-hex ($14,5 \times 10,2\ \text{nm}^2$, $V = -7,32\ \text{mV}$, $I = 13,9\ \text{nA}$), b) Orientation du référentiel par rapport à la reconstruction $[5 \times 28]$ adoptée durant la discussion.

L'analyse AES d'un dépôt de Pd(Pc) d'une durée de quatre minutes révèle que l'atténuation de l'intensité de la transition Auger à 69 eV de l'or est équivalente à celle observée dans le cas du dépôt sur platine, soit : $\frac{I_{Au}(4mn)}{I_{Au}(0mn)} = \frac{I_{Pt}(4mn)}{I_{Pt}(0mn)}$.

Dans l'hypothèse où les molécules de la première couche sont adsorbées à plat, l'atténuation de la transition du substrat est liée à la densité moléculaire de la couche. Ce résultat tend à indiquer une équivalence du coefficient de collage de Pd(Pc) en première couche sur les surfaces (001) de l'or et du platine, mais également que les molécules de Pd(Pc) sont très certainement adsorbées à plat.

Le diagramme LEED ne montre pas de formation de nouvelles taches de surstructure, celles associées à la reconstruction de surface étant, pour leur part, fortement atténuées.

On observe en STM (fig. 5.2) la formation d'une maille carrée (notée α), dont les côtés sont alignés suivant les directions $\langle 1\ 1\ 0 \rangle$ et $\langle \bar{1}\ 1\ 0 \rangle$ du substrat. Ses paramètres de maille sont $a = b = 14,4 \pm 0,7\ \text{\AA}$. Cette valeur correspond à cinq fois le paramètre d'un plan Au(001) de volume, mais est incommensurable avec la maille pseudo hexagonale de la reconstruction Au(001)-hex. Les lobes d'intensité localisés sur les directions de symétrie de la molécule sont tournés de $18 \pm 2^\circ$ par rapport aux directions $\langle 1\ 1\ 0 \rangle$ et $\langle \bar{1}\ 1\ 0 \rangle$ de référence (fig. 5.5 (a) page 114) : il apparaît ainsi deux types de domaines où les molécules sont tournées de 36° l'une par rapport à l'autre.

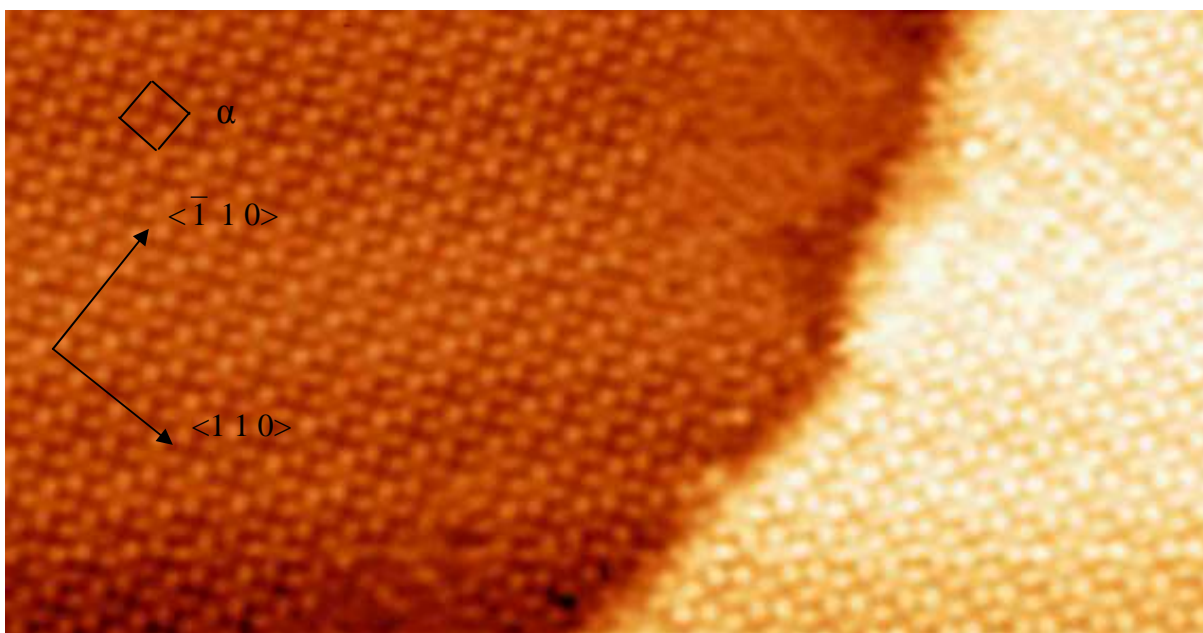


Figure 5.2 : image STM du dépôt d'une MC de Pd(Pc) sur Au(001) ($33,7\text{nm} \times 17,4\text{ nm}$, $V = -1\text{ V}$, $I = 2,4\text{ nA}$)

Certaines zones (fig. 5.3 (b)) de la couche présentent également une deuxième structure. Celle-ci est caractérisée par une plus faible densité de molécules par rapport à la maille carrée; elle est fréquemment observée à proximité des bords de marches (fig. 5.2, zone II).

L'image STM de la figure 5.3 (a) montre les différentes mailles cristallines de Pd(Pc) (notées α , β et γ dans les zones I et II), ainsi qu'une partie non recouverte de la surface reconstruite de l'or propre (zone III). La première correspond à la maille carrée (α) précédemment décrite (zone I). La seconde zone comporte deux types de maille rectangulaire (β et γ), dont les directions sont alignées avec les directions $\langle 1\ 1\ 0 \rangle$ et $\langle \bar{1}\ 1\ 0 \rangle$ du substrat d'or et de dimensions : $14,4 \pm 0,7\ \text{\AA}$ par $19,3 \pm 0,7\ \text{\AA}$ (β) ou $22,0 \pm 0,7\ \text{\AA}$ (γ). Le taux de recouvrement de ces deux surstructures rapportées à celui de la maille carrée (pris égal à 1) correspond à 0,74 MC (phase β) et 0,65 MC (phase γ). Les molécules des phases β et γ se regroupent par quatre ou cinq pour former des fils moléculaires parallèlement à la direction $\langle 1\ 1\ 0 \rangle$. Nous observons également des lignes de glissement dans la couche qui sont caractérisées par un décalage des fils toutes les cinq molécules suivant la direction $\langle \bar{1}\ 1\ 0 \rangle$.

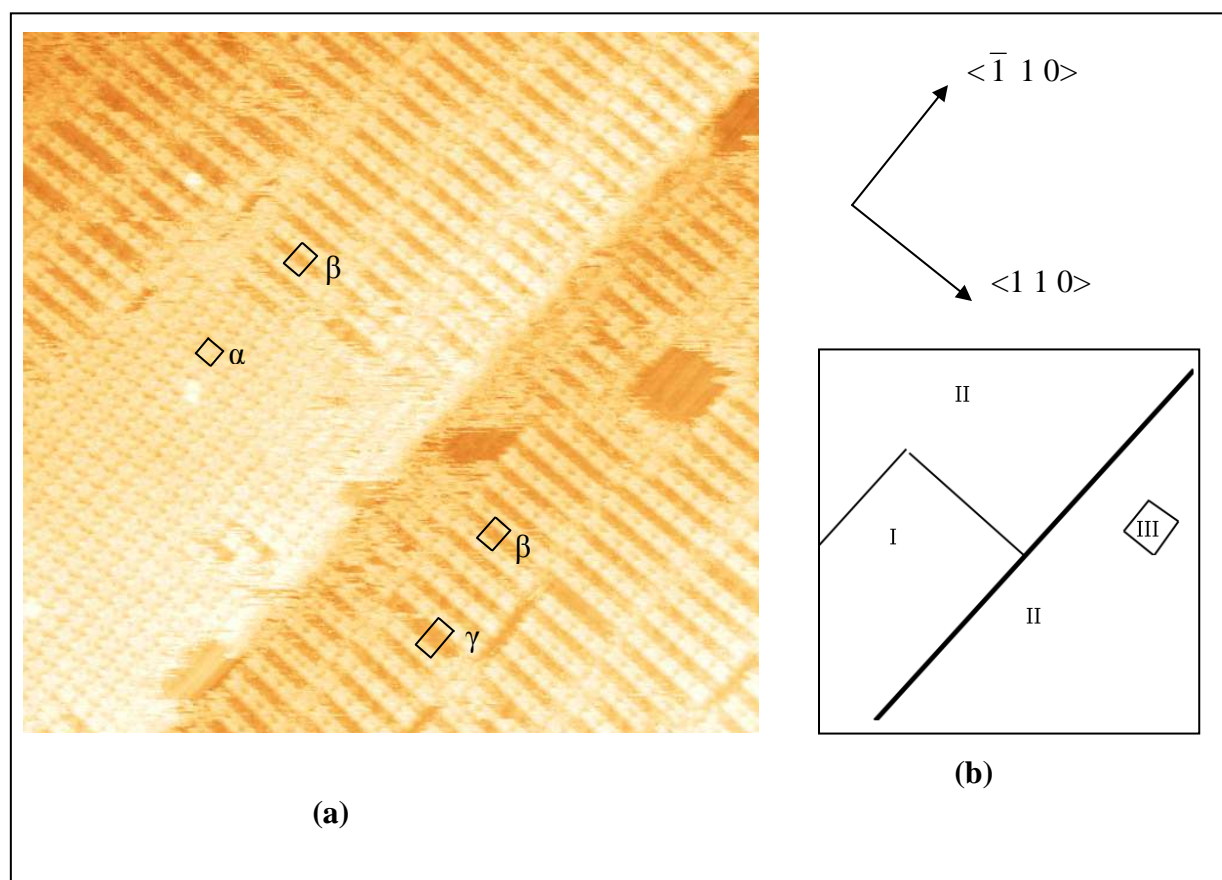


Figure 5.3 : (a) Image STM révélant la coexistence de 3 phases cristallines localisées en (b) (α en I, β et γ en II), ainsi qu'une partie de la reconstruction de Au(001) propre(III) ($52,2 * 49,6\ \text{nm}^2$, $V = -1,13\ \text{V}$, $I = 2\ \text{nA}$).

Interprétation et discussion [07]:

Bien que le motif de Au(001)-hex soit de symétrie quasi-hexagonale, Pd(Pc) s'organise dans certaines zones sous la forme d'une monocouche bidimensionnelle adsorbée de symétrie carrée (phase α). Les paramètres de cette surstructure correspondent alors à des multiples entiers de ceux de la surface d'or non reconstruite (zone I, fig. 5.3 (a)). Notons que dans le cas du dépôt de Cu(Pc) sur Au (001) [02], la formation d'une surstructure [5x5] n'est observée que lorsque de nombreuses couches sont déposées. La commensurabilité apparente de la couche de Pd(Pc) avec la face (001) de l'or volumique peut laisser penser que la reconstruction de Au a disparu après adsorption des molécules. Ce n'est pas ce que nous observons en LEED, le cliché de diffraction ressemble à celui obtenu avant dépôt, mais les intensités sont fortement atténuées. Cette atténuation des intensités diffractées après dépôt ne peut pas être associée aux zones non recouvertes de l'or. En effet, ces zones non recouvertes correspondent à 0,6% de la surface totale. Compte tenu de la grande taille de la maille élémentaire de Au(001)-[5x28] et de la longueur de cohérence du faisceau d'électrons de notre système LEED, ces petites zones nues ne peuvent pas contribuer au diagramme de diffraction observé.

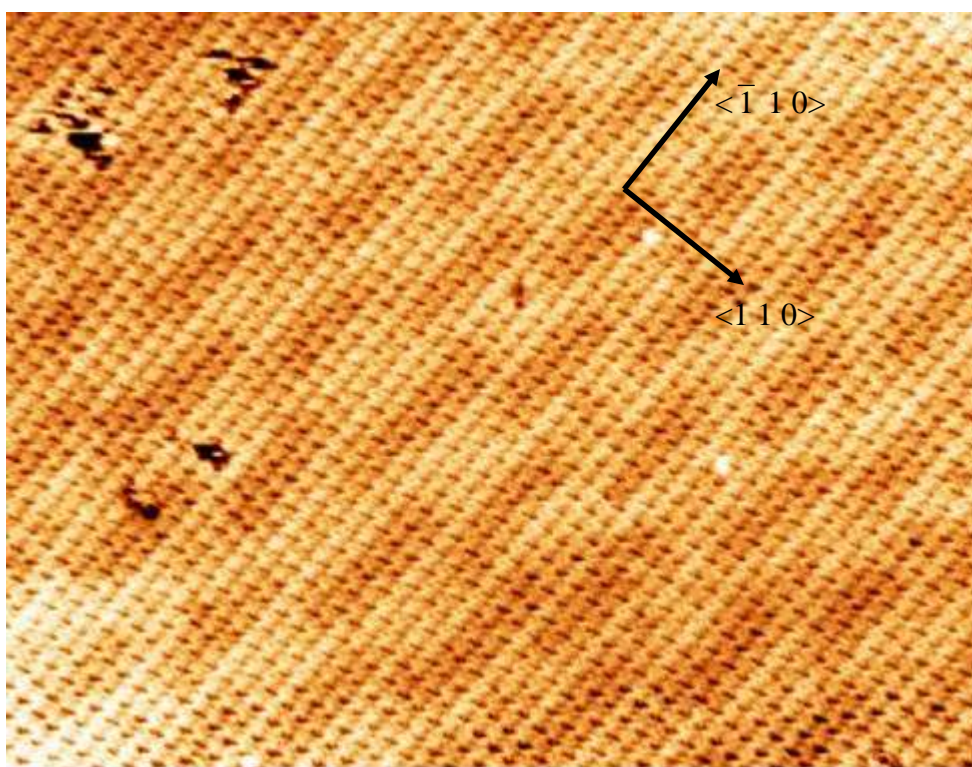


Figure 5.4 : Image STM de la phase α de Pd(Pc) sur Au(001)-hex mettant en évidence une ondulation du contraste due à la reconstruction de Au(001)-hex (78 nm x 61 nm; $V = -1$ V; $I = 1$ nA).

Les tâches de diffraction sont associées à la persistance de la structure Au(001)-hex après adsorption de Pd(Pc). Cette conclusion est corroborée par le fait que le contraste de l'image de la couche présente une ondulation due à la reconstruction de l'or (fig. 5.4). Une telle ondulation du contraste a déjà été observée pour PTCDA/Au(001) [21] et Co(Pc)/Au(111)- $22 \times \sqrt{3}$ [08].

On peut retrouver la valeur des paramètres des mailles rectangulaires en prenant en compte l'agencement des atomes de la reconstruction Au(001)-hex. Cette reconstruction est caractérisée par une diminution de 3,6% de la distance inter atomique de l'or suivant $\langle \bar{1} \ 1 \ 0 \rangle$. Ainsi, la distance entre les atomes des rangées $\langle \bar{1} \ 1 \ 0 \rangle$ passe de 2,88 Å à 2,77 Å [04]. Les paramètres de maille déduits pour les phases β et γ correspondent donc respectivement à 7 et 8 paramètres de l'or quasi-hexagonal (soit 19,39 Å et 22,16 Å à comparer aux valeurs mesurées de $19,3 \pm 0,7$ Å (β) ou $22,0 \pm 0,7$ Å (γ)). Cette surstructure, contrairement à la première, semble commensurable avec le réseau atomique de la reconstruction du substrat : sa largeur est égale celle de la reconstruction de l'or et sa longueur est un multiple du paramètre de surface de Au(001)-hex.

Partant de la zone III de l'image, il est possible de déduire partiellement la disposition des molécules par rapport à la reconstruction de l'or. Les molécules semblent adsorbées préférentiellement avec l'atome de palladium au-dessus des rangées basses de la reconstruction, probablement en raison de sa taille plus importante. La barre d'erreur expérimentale de 0,7 Å et le nombre important de défauts ne permettent pas d'être catégorique sur ce point.

Nous avons déduit un modèle géométrique de l'adsorption de Pd(Pc) sur un plan quasi-hexagonal (figure 5.5). Pour le substrat d'or, nous avons considéré uniquement les deux derniers plans de surface, c'est à dire un plan de symétrie carrée similaire à un plan du volume et un plan de symétrie hexagonale formant une surstructure $[5 \times 28]$. Ainsi, les rangées atomiques d'intensité faible observées sur l'image STM 5.1 (a) correspondent aux troisième, quatrième et cinquième rangées à partir de la gauche du modèle de la reconstruction suivant la direction $\langle \bar{1} \ 1 \ 0 \rangle$ de l'or (figure 5.5(a)).

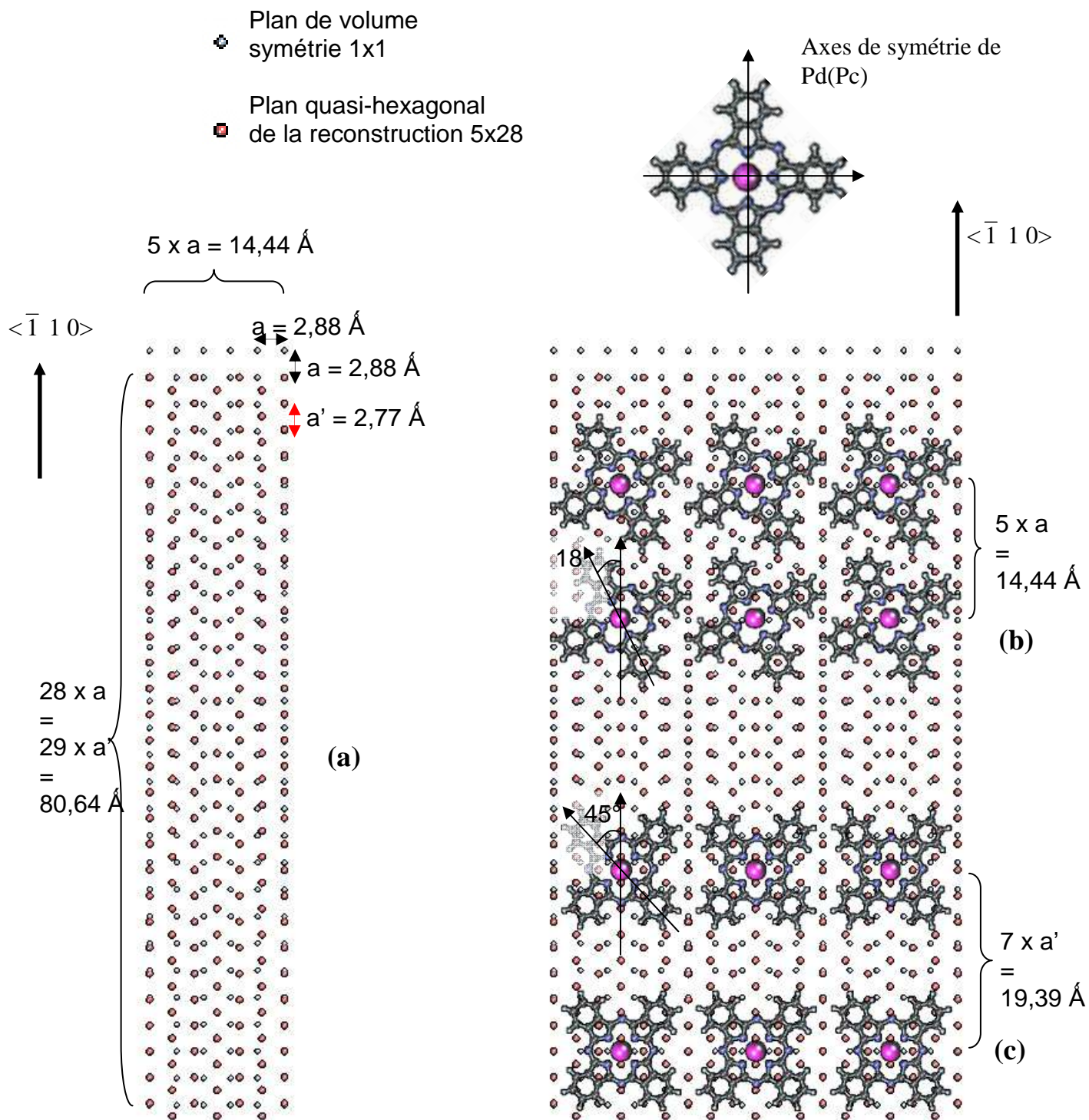


Figure 5.5 : (a) Modèle de la reconstruction quasi-hexagonale de Au(001)-hex. (b) Modèle d'arrangement de la maille carrée de Pd(Pc) (phase α). (c) Modèle d'arrangement de la maille rectangulaire (phase β).

La maille carrée de Pd(Pc) (phase α) est obtenue en tournant les molécules de 18° par rapport aux axes $\langle 1\ 1\ 0 \rangle$ et $\langle \bar{1}\ 1\ 0 \rangle$ de Au(001) et en les espaçant de $14,4\ \text{\AA}$ suivant ces directions, conformément aux mesures STM. Nous avons également choisi de ne représenter que la maille de la phase β (la plus observée), c'est à dire celle correspondant à un espacement de 7 atomes d'or de la reconstruction de surface (soit $19,39\ \text{\AA}$). Dans cette maille, les groupements isoindoles de la molécule sont tournés de 45° par rapport aux directions $\langle 1\ 1\ 0 \rangle$ et $\langle \bar{1}\ 1\ 0 \rangle$ de l'or.

Une analyse STM pour des recouvrements inférieurs à la monocouche aurait pu nous permettre de déterminer plus précisément les sites d'adsorption de Pd(Pc), par comparaison avec les zones nues. Nous n'avons pas été en mesure de réaliser cette expérience : l'image STM ne nous a pas révélé la présence de molécules pour un dépôt d'une fraction de couche (0.1 MC). Une trop grande mobilité des molécules à l'approche de la pointe pourrait expliquer ce résultat. Cette mobilité peut être liée à plusieurs facteurs physiques, comme l'agitation thermique, mais peut également être induite par la proximité de la pointe lors de l'imagerie. Un tel comportement a déjà été mis en évidence par J.-Y. Grand et al. [09] pour l'adsorption d'une faible quantité de molécules de Cu(Pc) sur Ag(111) : la mobilité des molécules ne leur permettait pas de les imager à température ambiante. La solution retenue pour observer les molécules sous la pointe consiste à faire croître d'abord des agrégats de fer jouant le rôle de site de nucléation avant de déposer le film de Cu(Pc) [09].

Ces différents résultats nous permettent de proposer un modèle de formation de la première couche :

- Pour de faibles recouvrements ($\ll 1$ MC), les molécules semblent pourvues d'une grande mobilité les empêchant d'être imagées.
- Au fur et à mesure de l'augmentation de la densité superficielle de molécules, celles-ci s'organisent pour former des bandes parallèles à la direction $\langle 1\ 1\ 0 \rangle$ (phases β et γ) jusqu'à un taux de 0,74 MC (densité de la phase β).
- Pour un recouvrement plus important, les molécules de la phase β se réorganisent en phase α dont la densité superficielle est la plus importante.

Ce modèle de croissance avec une transition phase β vers phase α est corroboré par l'existence même des phases β et γ . En admettant que les molécules de Pd(Pc) sont pourvues d'une certaine mobilité, celles-ci sont libres de se réorganiser en une phase α dès lors que la

quantité de matière est suffisante. Le fait d'observer la phase β implique que cette dernière est plus stable que la phase α pour un taux de recouvrement de l'ordre de 0,74 MC.

Une analyse STM à basse température et pour un faible recouvrement permettrait d'identifier plus précisément le mécanisme de croissance de la première couche, de préciser l'influence de la pointe sur sa structure finale et de localiser les sites de nucléation en réduisant la mobilité des molécules. Il est intéressant de remarquer ici que pour de faibles taux de couverture, les molécules Pd(Pc) ont tendance à s'adsorber dans les canaux orientés suivant $\langle \bar{1} \ 1 \ 0 \rangle$ pour former des fils organiques : le promoteur de cette interaction perpendiculaire dans la direction du canal semble être le palladium. C'est exactement ce que nous souhaitons réaliser en choisissant Pt(001) au lieu de Pt(111) comme substrat, puisque Pt(001) présente aussi une surstructure en canaux parallèles séparés par une largeur comparable à la taille des molécules. Dans le cas du platine, le résultat est négatif à cause d'une trop grande interaction perpendiculaire Pt/molécule sur toute la surface du substrat.

5.2 Analyse par STM de l'adsorption de PTCDI sur Au(001)-hex

Nous avons étudié la structure d'un dépôt équivalent à une monocouche désordonnée de PTCDI sur Pt(001).

Résultats :

Nous observons sur la figure 5.6 (a) la formation de plusieurs domaines cristallins de PTCDI comportant des défauts, ainsi qu'une portion de la surface propre. Sur la figure 5.6 (b), nous observons l'axe principale des molécules est alternativement tournées de plus ou moins 9° une rangée sur deux par rapport à l'axe b . La maille (fig. 5.6 (b)) qui en résulte est constituée de deux molécules (maille centrée) avec pour paramètres : $a = 15,4 \pm 0,5 \text{ \AA}$, $b = 15,9 \pm 0,5 \text{ \AA}$ et d'angle $(\vec{a}, \vec{b}) = 90^\circ$. Elle est pratiquement carrée compte tenu de l'erreur expérimentale.

Nos résultats de diffraction de rayons X (chap. 2) montrent qu'il n'existe pas de plan cristallographique du volume où les molécules sont disposées à plat et présentent les mêmes paramètres de maille que ceux observés ici. Néanmoins, la structure bidimensionnelle est composée de molécules formant des chaînes suivant l'axe b , de manière analogue à ce qui est observé pour le volume.

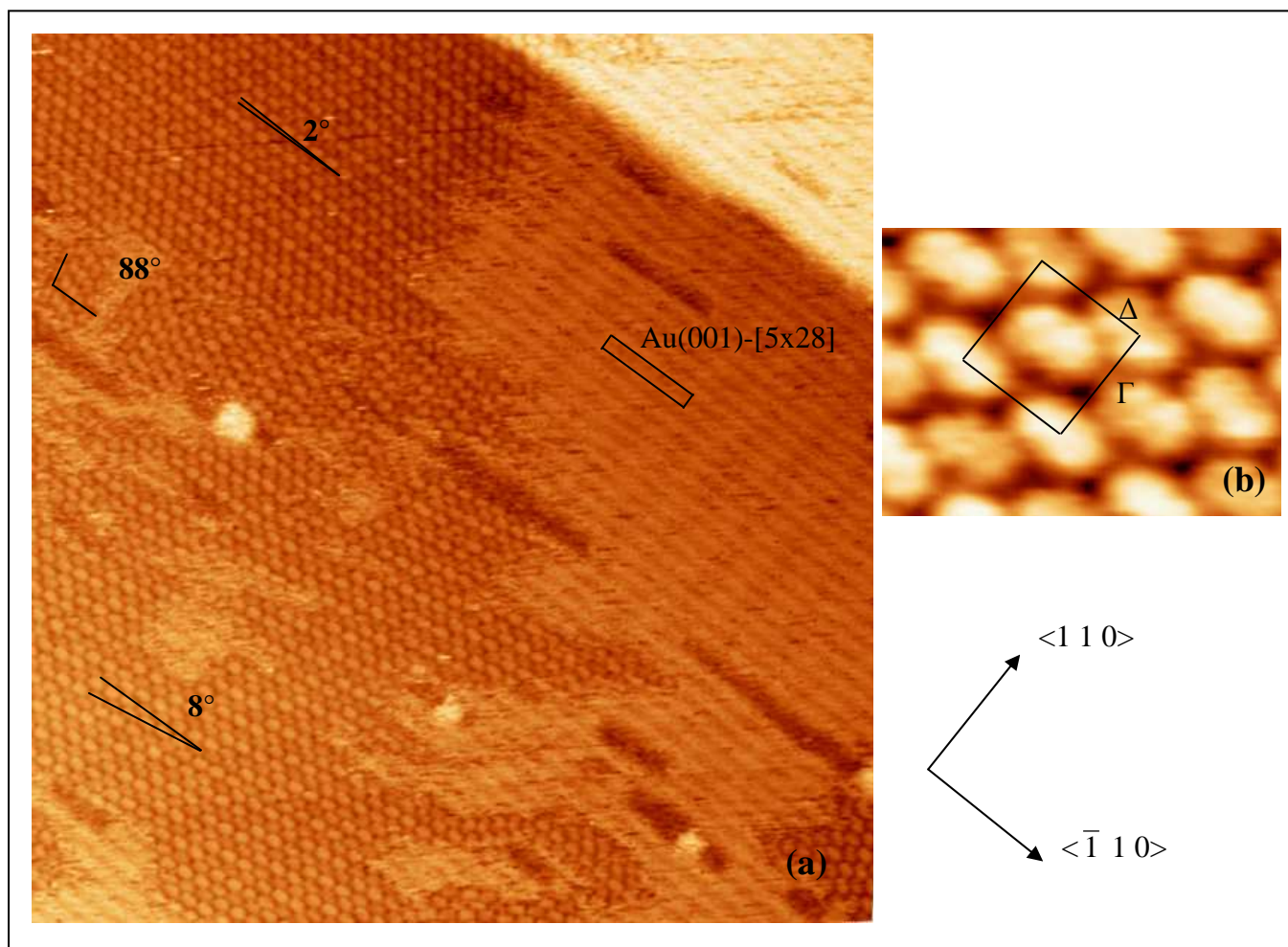


Figure 5.6 : a) Image STM du dépôt de PTCDI sur Au(001)-[5x28](dépôt équivalent à 1 MC sur Pt(001)), les angles indiqués correspondent à l'alignement des différents domaines par rapport à la direction $\langle \bar{1} 1 0 \rangle$ de l'or (65,6 nm x 69,3 nm ; $V = -304$ mV, $I = 1,93$ nA). b) Détail de l'image a)(5,5 nm x 4 nm).

L'orientation de l'axe moléculaire Δ par rapport aux directions cristallographiques du substrat semble aléatoire. Nous observons en effet sur la figure 5.6 (a) que l'axe moléculaire Δ est tourné respectivement de 2°, 8°, et 88° par rapport à la direction $\langle \bar{1} 1 0 \rangle$ de l'or. Il est également intéressant de noter que le bord de marche, comme observé en haut à droite de l'image 5.6, ne constitue pas un site d'adsorption particulier et ne force pas l'alignement des molécules (le domaine tourné de 2° s'écarte progressivement du bord de marche).

Dans les conditions d'imagerie que nous avons choisies, le contraste des hauteurs est quasiment inversé, c'est à dire que la molécule PTCDI apparaît au même niveau, voire en dessous du plan d'or sur lequel elle est déposée.

Interprétation et discussion :

Des couches minces de PTCDI ont été caractérisées par STM sur des surfaces de semi-conducteurs [10, 11]. Une croissance épitaxiale [12] de PTCDI est observée, indépendamment du substrat semi-conducteur choisi (Si(111)-H, HOPG et MoS₂) [10, 11] : l'alignement des molécules est induit par les interactions intermoléculaires, mais les paramètres de maille observés sont des multiples de ceux du substrat sous-jacent. Comme dans le cas de PTCDA, les interactions intermoléculaires mettent en jeu des liaisons hydrogène.

A notre connaissance, aucune étude de l'adsorption de PTCDI sur des surfaces métalliques n'a été précédemment publiée. Nous allons donc comparer la structure de nos dépôts avec celle observée pour l'adsorption d'autres dérivés pérylène sur différentes faces de l'or. Ces dérivés sont PTCDA et Dime-PTCDI, ce dernier possédant une structure moléculaire plus proche de PTCDI que PTCDA en raison des groupements imides.

Mannsfeld et al. [01] ont étudié l'adsorption de PTCDA sur Au(111) et (001). La surface Au(111), tout comme Au(001), présente une reconstruction : la surstructure est ici une $(22 \times \sqrt{3})$ en bandes [05]. Ils ont constaté la formation de six mailles de PTCDA de symétrie rectangulaire quasi-épitaxiales [12] et une maille de symétrie carrée sur Au(001), ainsi que de deux mailles de symétrie rectangulaire et une maille de symétrie carrée sur Au(111). Nous désignons par le terme "épitaxie" le processus de croissance cristalline couche par couche où l'organisation moléculaire des couches est déterminée par le réseau d'une matrice cristalline sous-jacente. Ce terme est généralement défini avec un sens plus restreint dans le domaine des composants électroniques (paramètres et relation cristallographiques du substrat et de l'adsorbat identiques).

Ces phases rectangulaires bidimensionnelles de PTCDA ont une structure et une taille proches de celles du plan dense (102) de la phase α volumique. Cependant, leurs dimensions ainsi que leurs orientations par rapport aux directions du substrat font qu'aucune d'entre elles n'est commensurable avec les substrats relativement inertes que sont Au(001) et Au(111).

Une autre étude [13] a montré que la monocouche de PTCDA adopte également la structure du plan volumique (102) de sa phase α sur la face (111) de l'argent et forme une maille commensurable. Par contre, l'adsorption d'une monocouche de Dime-PTCDI sur Ag(111) mène à la formation d'une maille toujours incommensurable.

Dans la table 1 ci-dessous, nous avons regroupé les différents paramètres de maille de surstructures de PTCDA, Dime-PTCDI, PTCDI sur Au(001) ou Pt(001). Notre résultat de diffraction de rayon X par le monocristal de PTCDI y est rajouté pour comparaison.

	a (Å)	b (Å)	θ (deg)	Référence
PTCDA / Au(001)	12,6	19,2	90,4	[01]
PTCDA / Ag(111)	19	12,6	89	[13]
Dime-PTCDI / Ag(111)	17,6	9,2	85,0	[13]
PTCDI (DRX)	14,4 (suivant $\langle 2\ 0\ 1 \rangle$)			[14]
PTCDI Cristallites/ Pt(001)	19,7	17,5	80	[15]
PTCDI / Au(001)	15,4	15,9	90	Cette étude

Table 1 : Comparaison des différents paramètres de maille de PTCDI et Dime-PTCDI observés sur Au(001) et Pt(001).

De ces différents exemples, il ressort que les interactions perpendiculaires entre PTCDA et Dime-PTCDI et les substrats métalliques d'or et d'argent sont relativement faibles, comparativement aux interactions intermoléculaires. Il en résulte que les molécules forment préférentiellement une monocouche de structure proche de celle observée pour un plan de volume. Par contre, l'existence d'un accord paramétrique et les interactions avec le substrat font que le film peut adopter une structure épitaxiée ou quasi-épitaxiée induite par le réseau cristallin sous-jacent [12]. Dans le cas du dépôt de PTCDA sur la face (111) de l'argent, l'accord paramétrique entre le plan dense (102) de volume de PTCDA et celui de la surface d'argent explique la formation d'une surstructure commensurable. A contrario, le dépôt de Dime-PTCDI conduit à la formation d'un film incommensurable sur cette surface, probablement parce qu'il n'y a pas d'accord paramétrique.

Compte tenu de ces remarques, on pouvait s'attendre ici à ce que la monocouche de PTCDI adopte une structure proche de celle observée dans le monocristal. Notre analyse par DRX de la structure volumique de PTCDI ne révèle pas de plan dense comme observé pour PTCDA, les chaînes moléculaires voisines étant contenues dans des plans tournés de 127° les uns par rapport aux autres (Chap. 2, figure 2.3). L'image STM de la figure 5.6 a) montre que la molécule de PTCDI est adsorbée à plat sur la surface, en accord avec les précédentes observations [10, 11]. Cette configuration rend impossible l'établissement d'un équilibre inter-

moléculaire similaire à celui observé dans le volume : les molécules se réorganisent de manière à former une nouvelle phase en surface ayant des dimensions différentes.

Afin d'identifier les interactions entre molécules qui sont à l'origine de cette structure, nous avons reconstitué qualitativement sur la figure 5.7 la maille qu'adopte PTCDI sur la surface Au(001) à partir des images de la figure 5.6 .

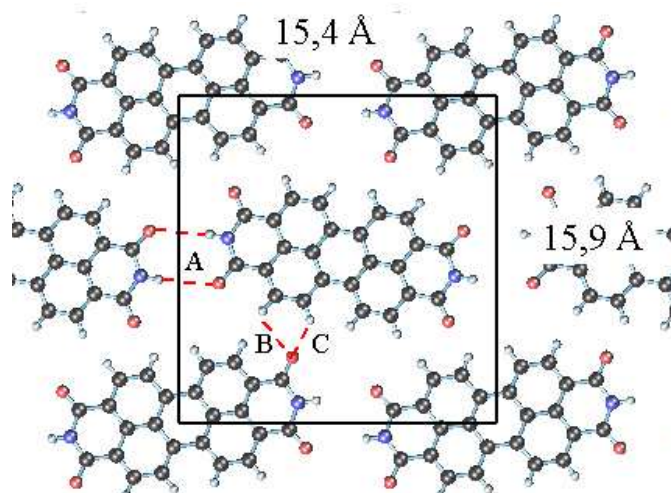


Figure 5.7 : Modèle d'arrangement de PTCDI sur la face (001) de l'or.

Dans ce modèle, les distances inter-atomiques dans la molécule et les distances inter-moléculaires (dédites des analyses par DRX et STM respectivement) ont été utilisées. Nous constatons que trois liaisons hydrogène différentes peuvent être à l'origine de la structure du film. Ces liaisons hydrogène A, B et C ont respectivement pour longueur 3 Å , 2,4 Å et 2 Å . Nous allons les comparer à celles observées en volume (figure 5.8). Bien que la structure du film soit très proche de celle du plan $(1\ 0\ \bar{2})$ de volume, les longueurs des liaisons hydrogènes sont différentes. En effet, la double liaison entre les groupements imides et les groupements carboxyliques (notée A sur la figure 5.7) a une longueur qui passe de 2 Å (cristal) à 3 Å (monocouche), tandis que la plus courte des liaisons latérales entre l'oxygène du groupement carboxyle et un hydrogène périphérique passe de 2,4 Å à 2 Å (liaison notée C sur la figure 5.7).

Les liaisons latérales s'établissant entre des molécules contenues dans des plans faisant un angle de 127° (cristal, figure 2.11), il semble que la mise à plat de celles-ci entraîne une modification de la longueur des liaisons latérales. Cependant, cette explication n'est plus valable pour le changement de longueur de la double liaison hydrogène (notée A sur la figure 5.7) car les molécules sont dans une configuration identique à celle du volume : une molécule de PTCDI a un de ses atomes d'oxygène aligné avec l'hydrogène et l'azote du groupement

imide de la molécule avec laquelle elle forme une liaison. L'influence résiduelle du substrat

peut
ici être
mise
en
cause.

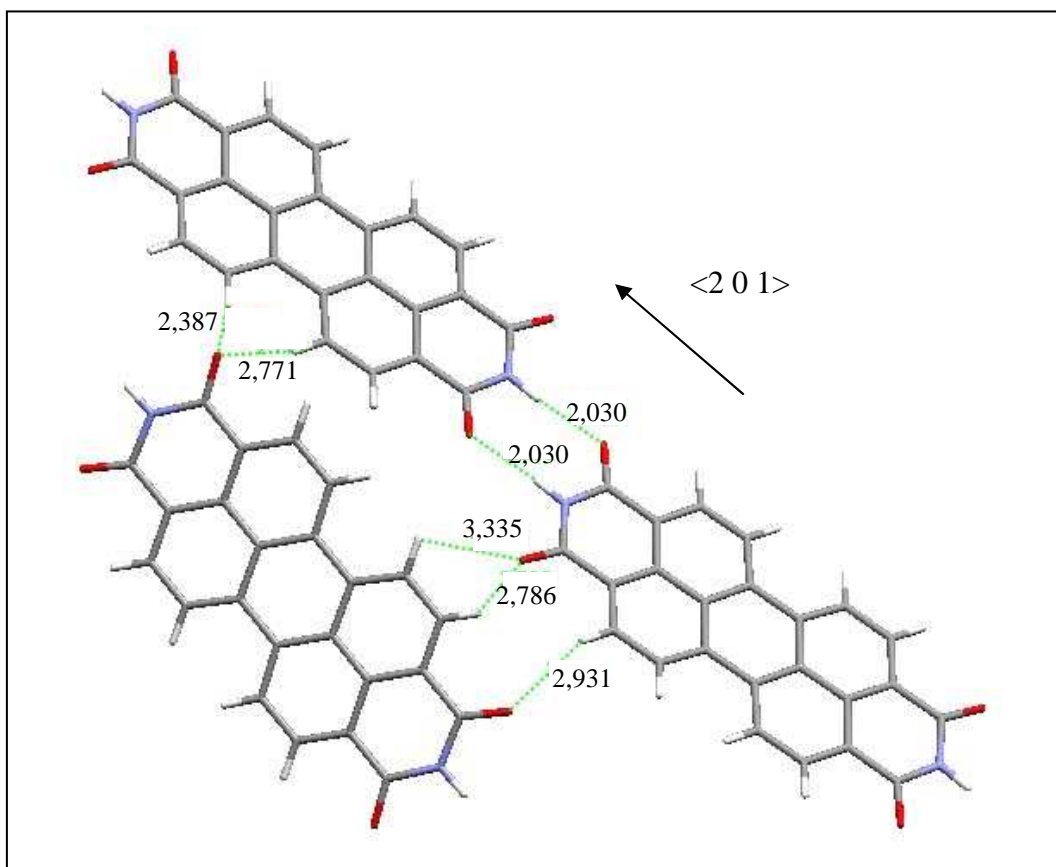


Figure 5.8 : Projection de la maille de PTCDI suivant le plan $(1\ 0\ \bar{2})$ (mesures de DRX, Chap. 2).

Enfin, sur la partie droite de la figure 5.6, nous observons une zone non recouverte de Au(001)-hex. Sur cette image, la couche moléculaire semble être à la même hauteur que la surface non recouverte. Ce phénomène a déjà été observé dans le cas de l'adsorption de PTCDA sur Au(001) par Toerker et al. [16], ainsi que par Böhringer et al. [17] lors de l'adsorption de 1-nitronaphtalène sur Au(111). Böhringer et al. émettent l'hypothèse suivante : lorsque la pointe quitte un îlot moléculaire, une molécule est piégée à son extrémité. Ainsi, la pointe est allongée d'une épaisseur moléculaire et, bien que la partie métallique de la pointe se soit écartée de la surface d'or, le courant reste constant. A chaque fois que la pointe quitte la surface propre et repasse sur un bord du film, la molécule piégée se décroche et prend place

dans le film, traduisant une faible cohésion intermoléculaire sur le bord des îlots durant le passage de la pointe STM.

5.3 Analyse par STM et STS du système PTCDI / Pd(Pc) / Au(001)-hex

A partir des calibrations par STM des dépôts de Pd(Pc) et PTCDI sur Au(001), nous avons fait croître l'équivalent d'une demi-MC de PTCDI sur un peu moins d'une MC de Pd(Pc) sur Au(001). Nous avons pu enregistrer une série de courbes I(V) par STS sur une hétérostructure composée de molécules de PTCDI disposées à plat sur Pd(Pc).

Résultat et discussion :

Les taux de recouvrement effectifs locaux de Pd(Pc) et PTCDI étant inférieurs à un, nous avons observé la formation de différentes phases cristallines moléculaires. Nous pouvons classer celles-ci en deux catégories en fonction du taux de recouvrement effectif local de Pd(Pc) sur la surface de l'or.

Deux cas se présentent :

a) Lorsque le recouvrement effectif local est légèrement inférieur à 1 MC, PTCDI s'insère dans les espaces libres de la couche de Pd(Pc) pour venir en contact avec la surface de l'or : il y a formation d'une couche organique mixte. Ceci est clairement mis en évidence sur la figure 5.9 où PTCDI est inséré dans la couche de Pd(Pc).

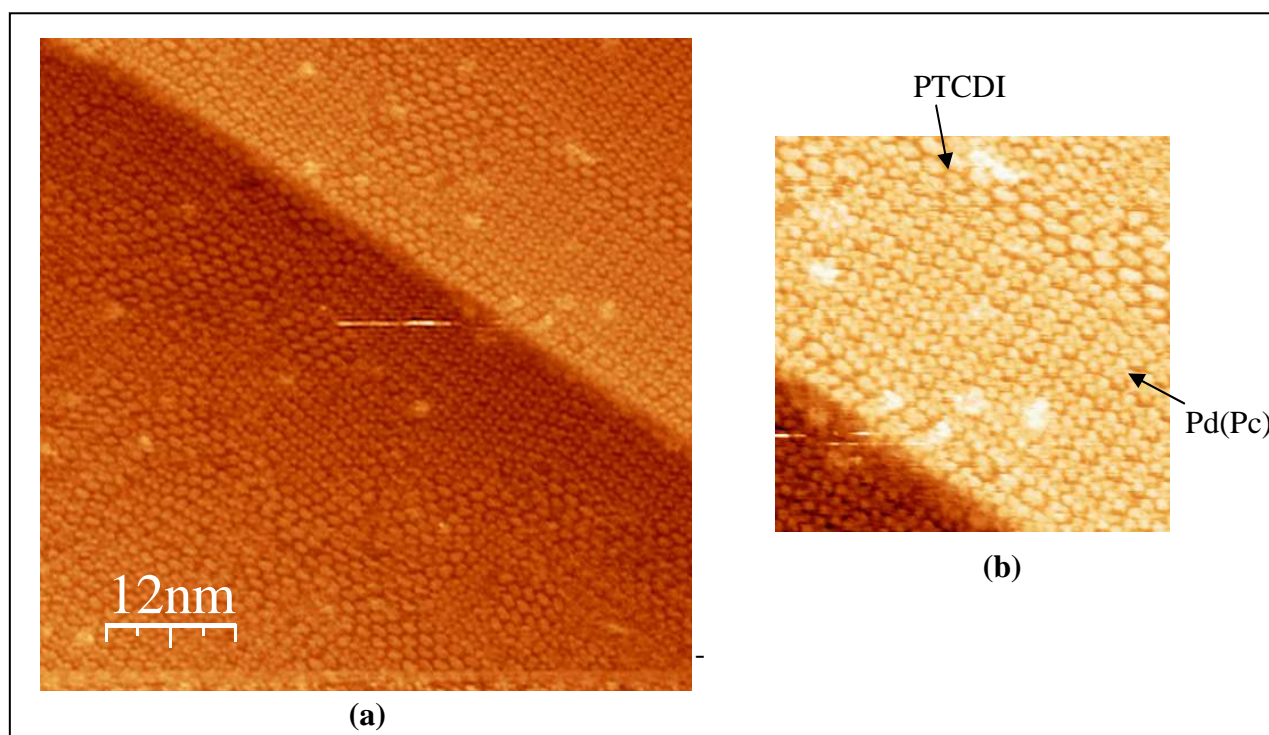


Figure 5.9 : (a) Image STM de la surface après un dépôt de 0.5 MC de PTCDI sur une 1 MC de Pd(Pc) localement incomplète ($51,6 \times 51,6 \text{ nm}^2$, $V = -0,69 \text{ V}$, $I = 0,196 \text{ pA}$). (b) Agrandissement sur les molécules en bord de marche ($19,74 \times 19,74 \text{ nm}^2$)

Une ségrégation bidimensionnelle partielle est également observée : les molécules PTCDI se regroupent pour former des alignements ou une maille similaire à celle qui a été observée en première couche sur Au(001)-hex, mais avec des paramètres différents. En effet, nous constatons sur la figure 5.9(b) que les alignements moléculaires de PTCDI sont parallèles aux cotés de la maille [5x5] de Pd(Pc), c'est-à-dire parallèles aux directions $\langle 1 \ 1 \ 0 \rangle$ et $\langle \bar{1} \ 1 \ 0 \rangle$ du substrat. La distance intermoléculaire de PTCDI suivant cet alignement est alors sensiblement identique à l'espacement des molécules de Pd(Pc), soit $14,4 \text{ \AA}$. Cette distance correspond également au paramètre de maille dans le cristal PTCDI tridimensionnel (Chap. 2, fig. 2.11).

Nous observons, en outre, que l'insertion des molécules de PTCDI entraîne des modifications locales dans la structure de la couche de Pd(Pc) avec, en particulier, l'existence de molécules désorientées par rapport à la surstructure [5x5]. Ces modifications font que cette dernière n'est que rarement observée sur la figure 5.9 (a). Cette nouvelle configuration moléculaire des molécules de PTCDI en première couche, alors que le dépôt a été effectué après celui de Pd(Pc), semble traduire la prédominance des interactions intermoléculaires de PTCDI sur celles de Pd(Pc), menant à une désorganisation de la couche de Pd(Pc). La structure "en ligne" qu'adoptent les molécules de PTCDI semble indiquer que, comme dans le cas de la monocouche de PTCDI sur Au(001)-hex, la formation de liaisons hydrogène entre les molécules de PTCDI est à l'origine de la structure observée.

b) Pour un recouvrement effectif local de Pd(Pc) voisin d'une MC complète, la couche de PTCDI déposée est organisée sur la surstructure [5x5] de Pd(Pc) (zone (3), figure 5.10). Nous observons également quelques molécules de PTCDI déposées en première couche dans la zone notée (2) qui forment une structure identique à celle de la figure 5.6 (a).

Les molécules de l'îlot (3) forment une maille de paramètres $a = b = 11,4 \pm 0,3 \text{ \AA}$ et d'angle $\alpha = 90^\circ \pm 1^\circ$. Cette maille est tournée de 45° par rapport à la maille élémentaire de Pd(Pc). Dans cette configuration, les diagonales de la maille associée à l'îlot (3) sont commensurables avec la surstructure [5x5] de Pd(Pc), avec un paramètre d'environ $14,4 \text{ \AA}$. Cette distance correspond bien à la distance intermoléculaire dans le plan de PTCDI suivant la direction $\langle 2 \ 0 \ 1 \rangle$, ce qui indique que les paramètres de PTCDI sur Pd(Pc) sont plus proches de ses paramètres de volume que ne l'est le dépôt de PTCDI sur Au(001)-hex en première

couche. Cependant, les conditions d'imagerie, imposées par la nécessité d'observer les différents domaines moléculaires (Pd(Pc), PTCDI, PTCDI/Pd(Pc)), ne permettent pas de déterminer si les molécules sont tournées les unes par rapport aux autres à l'intérieur de la maille.

Pour ce qui concerne l'îlot de PTCDI de la zone (4), les paramètres de maille sont les suivants : $a = 13,5 \pm 0,3 \text{ \AA}$, $b = 12,7 \pm 0,3 \text{ \AA}$ et $\alpha = 80^\circ \pm 1^\circ$. Cette maille est tournée de 24° par rapport à celle de Pd(Pc) et ne présente pas de commensurabilité avec le film de Pd(Pc). Les molécules de cet îlot ne présentent pas le même aspect que celles de l'îlot (3), l'un des côtés de la molécule apparaissant comme surélevé par rapport à l'autre.

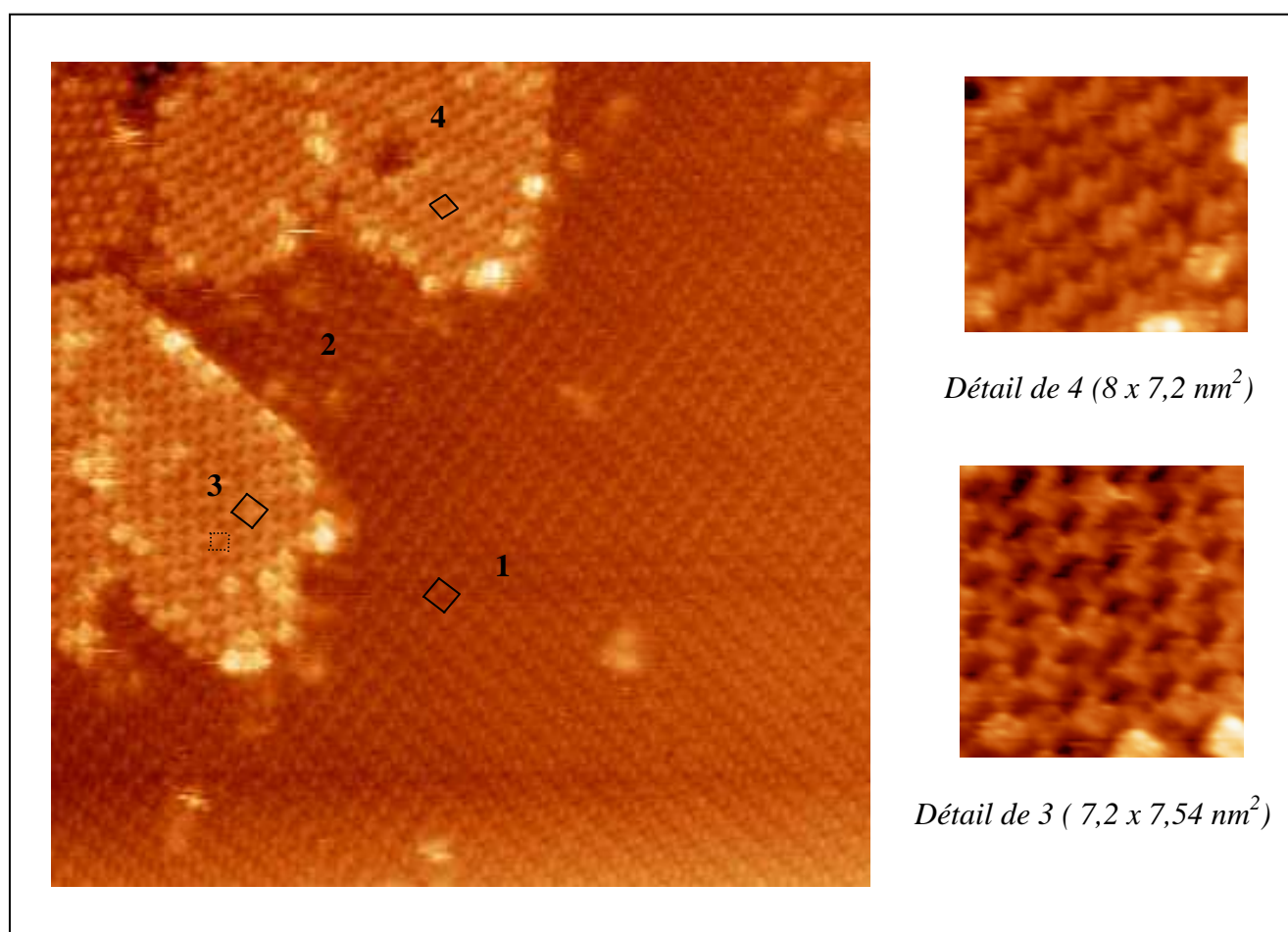


Figure 5.10 : Image STM du dépôt de PTCDI sur une MC complète de Pd(Pc) ($51,6 \times 51,6 \text{ nm}^2$, $V = 0,42 \text{ V}$, $I = 48 \text{ pA}$)

Comme nous l'avons vu sur les figures 5.9 et 5.10 (domaine 2), les molécules de PTCDI insérées dans la première couche de Pd(Pc) peuvent former un réseau dont l'orientation est corrélée à celle du réseau bidimensionnel de Pd(Pc). La couche de PTCDI peut donc aussi avoir crû sur un domaine de PTCDI insérée en première couche et contraint

par la reconstruction 5x5 de Pd(Pc). Il est donc impossible, à partir de ces seules images, d'affirmer qu'il n'existe pas de molécules de PTCDI insérées dans la couche de Pd(Pc) sous-jacente. Ce point, comme nous le verrons plus loin, peut en partie être clarifié à l'aide des caractéristiques I(V). De plus, contrairement à ce qui est observé sur la figure 5.9 (a) les molécules de Pd(Pc) disposées au bord des îlots de PTCDI sont partiellement masquées par les molécules de PTCDI, ce qui confirme bien le fait que Pd(Pc) est présent dans la couche sous-jacente.

La différence de hauteur moyenne apparente entre les îlots de PTCDI et le plan de Pd(Pc) est de 1,2 Å, ce qui est bien inférieur à la distance moyenne (3,325 Å, figure 2.12 (d)) entre molécules dans le cristal de PTCDI. L'imagerie STM de PTCDI sur Au(001) avait conduit à un résultat pratiquement similaire, la couche moléculaire ayant un contraste inversé avec le plan de l'or sur lequel elle est déposée, ne traduisant aucune différence de hauteur entre la couche et le substrat. L'hypothèse d'un mécanisme de piégeage de molécules à l'extrémité de la pointe ne permet pas, cette fois-ci, de rendre compte de nos observations car le contraste entre la couche de Pd(Pc) et les couches PTCDI / Pd(Pc) est celui attendu. De plus, le fait d'obtenir la résolution moléculaire sur Pd(Pc) prouve que la pointe n'est pas contaminée.

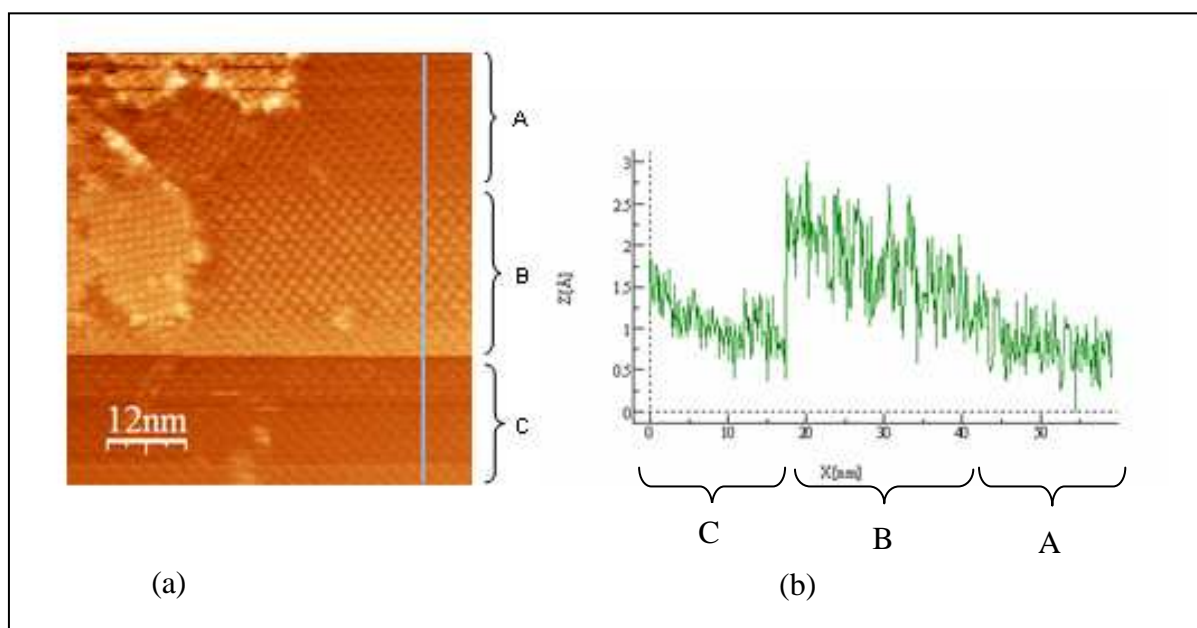
Etant donné que la distance pointe - surface change avec les conditions d'imagerie, ce résultat peut s'expliquer en considérant que le film Pd(Pc) a une plus grande conductivité électrique que l'hétérostructure locale 1 MC PTCDI / 1 MC Pd(Pc). Admettons pour cela que, pour réguler le courant à tension constante, la pointe s'approche de la surface pour compenser une perte de conductivité au travers de la couche. Dans la mesure où la pointe est plus proche du film de PTCDI, nous pouvons en conclure que le système PTCDI/Pd(Pc) est moins conducteur qu'une monocouche de Pd(Pc), dans les conditions d'imagerie que nous avons choisies.

Nous avons réalisé des caractéristiques locales courant (I) - tension (V) par spectroscopie à effet tunnel à la température ambiante sur le système PTCDI / Pd(Pc). Rappelons ici que la pointe utilisée est une pointe de tungstène et que V désigne la tension d'échantillon. La surface (figure 5.10) présente des zones uniquement recouvertes de Pd(Pc) (zone (1)), de PTCDI (zone (2)) ou d'îlots bidimensionnels de PTCDI recouvrant Pd(Pc) (zones (3) et (4)). Des mesures I(V) ont été réalisées sur ces zones dans des conditions d'imagerie strictement identiques. Pour cela nous avons choisi d'enregistrer un quadrillage de spectres I(V) de la surface sondée, une mesure étant effectuée tous les dix points d'imagerie,

toutes les dix lignes. Comme nous l'avons vu (chap. 1) le courant récolté par la pointe peut s'exprimer comme une fonction proportionnelle aux densités d'états de la surface et de la pointe. Ainsi, une modification de la densité d'états de la pointe se traduit par une modification de l'image obtenue. Nous avons donc retenu la méthode consistant à alterner imagerie et spectroscopie, ce qui nous a permis de contrôler les modifications éventuelles de la morphologie de la pointe par l'analyse des images obtenues. Nous présentons ici l'intégralité des courbes $I(V)$, mais seules celles pour lesquelles l'image associée présente la résolution moléculaire seront discutées.

Nous avons représenté sur la figure 5.11 (a) l'image obtenue durant l'acquisition des courbes $I(V)$ (figure 5.12). Nous pouvons identifier trois zones différenciées par l'aspect local des molécules de Pd(Pc) (les agrandissements sont donnés en figure 5.12). Nous avons représenté sur la figure 5.11 (b) un profil des hauteurs sur une partie uniquement couverte par Pd(Pc) suivant la ligne indiquée.

Sur la partie C, seul le dépôt de Pd(Pc) nous est accessible et une analyse comparative



des différentes parties du film moléculaire ne peut être réalisée.

Figure 5.11 : (a) Image STM du dépôt de PTCDI sur une MC complète de Pd(Pc) obtenue durant la collecte des courbes $I(V)$ ($51,6 \times 51,6 \text{ nm}^2$, $V = 0,42 \text{ V}$, $I = 48 \text{ pA}$); (b) Profil des hauteurs le long de la ligne tracée en clair sur l'image 5.11 (a).

Pour la partie notée B, le profil des hauteurs (figure 5.11 (b)) se caractérise par un saut d'environ $1,7 \text{ Å}$ en passant de la zone C à B. De plus, les molécules de Pd(Pc) ont un aspect

très arrondi en B, contrairement aux zones A et C où les lobes d'intensité associés aux groupements isoindoles de Pd(Pc) restent visibles. Cet effet provient probablement d'une modification géométrique de la pointe (adsorption d'une molécule à son extrémité ou contact avec la surface durant le balayage). Du point de vue de l'imagerie, les courbes enregistrées sur la zone B ne semblent donc pas constituer un ensemble de mesures pertinentes.

Les courbes $I(V)$ présentées sur la figure 5.12 sont les moyennes des mesures réalisées sur les domaines de Pd(Pc) et PTCDI en première couche sur l'or (respectivement première et deuxième colonne de la figure 5.12), ainsi que sur l'hétérostructure PTCDI / Pd(Pc) (troisième colonne). Compte tenu de la répartition des différents domaines (PTCDI, Pd(Pc) et PTCDI/Pd(Pc)) à l'intérieur des trois zones (A, B et C), seul le film Pd(Pc) a pu être sondé sur ces trois zones.

Les courbes enregistrées pour Pd(Pc) sont quasi symétriques, pour les tensions V comprises entre -1 V et 1 V. Seule la courbe de la zone A est caractérisée par un courant deux fois plus important pour une tension négative d'échantillon.

En raison de l'ordre suivi pour le dépôt des molécules (Pd(Pc) puis PTCDI), les zones recouvertes de molécules de PTCDI en première couche étant plus rares, seul le film de la partie notée A nous est accessible. La courbe associée est quasi-symétrique, avec un palier de pente quasi-nulle en 0.

Enfin, les courbes $I(V)$ du système PTCDI/Pd(Pc)/Au, quelle que soit l'état de la pointe (partie A ou B), présentent une forte asymétrie, le courant récolté pour une polarisation positive de la surface étant beaucoup plus important. Le coefficient de redressement, défini par le rapport des intensités $\left| \frac{I(V)}{I(-V)} \right|$ pour une tension V donnée, vaut 12 pour la zone A et 24 pour la zone B pour une tension de 1,5 V.

Nous avons déduit les courbes de conductivité différentielle normalisée (CDN) $\frac{\partial \ln(I)}{\partial \ln(V)} = \frac{\partial I}{\partial V} \frac{V}{I}$ à partir des $I(V)$ de la figure 5.12. Cette méthode a été proposée par Stroscio, Feenstra et Fein [18] pour mesurer les densités locales d'états de la surface et de la pointe. Ces courbes sont représentées en association avec les courbes $I(V)$ correspondantes sur la figure 5.12. Nous avons reporté dans la table 2 les valeurs des maximums observés.

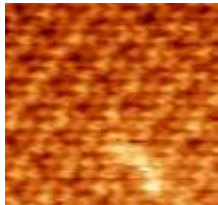
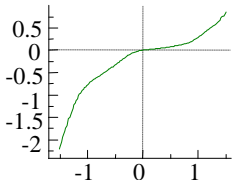
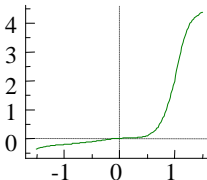
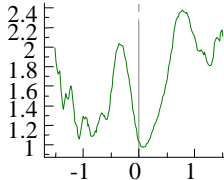
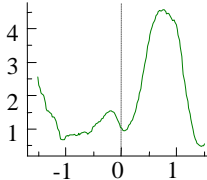
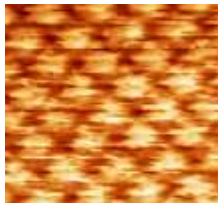
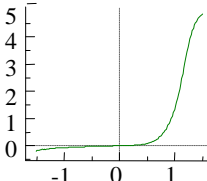
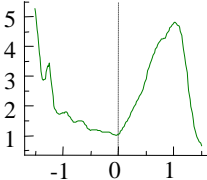
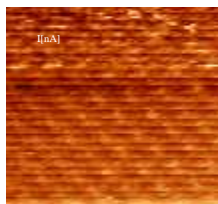
		Pd(Pc)	PTCDI	PTCDI / Pd(Pc)
A		$I(V)$		
		$\frac{\partial \ln I}{\partial \ln V}(V)$		
B		$I(V)$		
		$\frac{\partial \ln I}{\partial \ln V}(V)$		
C		$I(V)$		
		$\frac{\partial \ln I}{\partial \ln V}(V)$		

Figure 5.12 : caractéristiques courant-tension et courbes de conductance différentielle normalisée des systèmes Pd(Pc)/Au (colonne 1), PTCDI/Au (colonne 2) et PTCDI/Pd(Pc)/Au (colonne 3) obtenues sur différentes zones de l'image (A, B, et C définies en figure 5.11). Les images associées sont des agrandissements de la figure 5.11 et représentent les différents aspects du film de Pd(Pc) dans les trois zones précédemment définies (10 x 10 nm²).

		Pd(Pc)	PTCDI	PTCDI/Pd(Pc)
A	Pics d'états vacants	0,98 V	0,86 V	0,78 V
	Pics d'états occupés	-1,22 V; -0,26 V	-0,32 V	-0,15 V
B	Pics d'états vacants	Aucun pic visible		0,9 V
	Pics d'états occupés	-0,94 V		Aucun pic visible
C	Pics d'états vacants	0,97 V		
	Pics d'états occupés	-1,15 V		

Table 2 : Positions en énergie des pics observés dans les courbes de conductance différentielle normalisée de la figure 5.12 en fonction de la zone analysée.

D'autres méthodes de traitement des courbes de conductance $I(V)$ peuvent également être mis en oeuvre, comme la comparaison des courbes $\frac{\partial I(V)}{\partial V}$ avec la densité d'états [19]. Cette dernière méthode, contrairement à celle de Stroscio, Feenstra et Fein [18], permet de déterminer les tensions de seuil au passage du courant, mais ne s'affranchit pas du phénomène de décalage en énergie des orbitales moléculaires induit par la polarisation de la pointe STM. Elle semble bien adaptée à la détermination de niveaux électroniques dont les énergies sont "fixées" par rapport au niveau de Fermi du substrat. Pour un système couche organique/métal, une partie du champ électrique s'établit dans la couche et entraîne un décalage des niveaux électroniques moléculaires par rapport au niveau de Fermi du substrat. Les énergies ainsi déterminées peuvent donc être décalées par rapport au schéma de bande originel. La méthode de Stroscio, Feenstra et Fein [18], quant à elle, est indépendante de la distance pointe-surface et permet, dans l'hypothèse où une couche de vide subsiste (i.e. quand la pointe ne touche pas la surface), de corriger une partie de l'effet de polarisation à l'intérieur des couches.

Enfin, il aurait été intéressant de comparer les extrapolations des fronts descendant de la HOMO et ascendant de la LUMO avec celles déduites par des mesures UPS ou IPES. On

aurait ainsi pu comparer les valeurs des gap de transport des couches concernées. Cependant, dans la relation exprimant $d(\ln(I))/d(\ln(V))$ en fonction de la densité d'états, un terme supplémentaire $A(V)/B(V)$ apparaît (voir équation 1.15)

$$\frac{dI/dV}{I/V} = \frac{d \ln(I)}{d \ln(V)} = \frac{n_s(eV)n_p(0) + A(V)}{B(V)}$$

Dans ces conditions, l'extrapolation ne peut conduire au résultat escompté, sauf si $A(V)$ est très petit devant $n_s(eV).n_p(0)$.

Comme nous l'avons précisé précédemment, l'utilisation des courbes enregistrées dans la zone B ne nous semble pas pertinente en raison de l'aspect arrondi des molécule de Pd(Pc). De plus, la CDN du film de Pd(Pc) ne présente aucun point commun avec les autres courbes obtenues sur les parties A et C. Pour les parties notées A et C, les CDN des films de Pd(Pc) comportent un pic semblable en forme et en intensité autour de 0,9 V, le pic à $\sim -1,2$ V se détachant plus faiblement de la partie montante de la courbe de la partie A.

Pour ces raisons, nous n'articulerons la discussion qu'autour des mesures réalisées sur les films de Pd(Pc), PTCDI et PTCDI/Pd(Pc) présents dans la portion de l'image A.

Pour les trois CDN déduites de $I(V)$, le pic situé à environ -0.30 V semble être commun aux trois enregistrements. Cependant, il a la particularité de n'être jamais placé à la même énergie (-0,26 V, -0,32 V et -0,15 V) et n'est pas toujours observé (partie B et C). Il est connu que la surface de Au(111) est caractérisée par un état de Shockley d'une énergie proche de 0,5 eV, qui peut être identifié en utilisant la dérivée des courbes de conductance ($\frac{\partial I}{\partial V}$) [20]. Dans notre cas, la dérivation des spectres $I(V)$ aboutit à des énergies de -0,43 eV, -0,41 eV et -0,34 eV pour Pd(Pc), PTCDI et PTCDI/Pd(Pc) respectivement. Le fait que ces pics ne soient jamais à la même énergie implique qu'ils ne peuvent pas correspondre à un état de surface de l'or mais pourraient être la conséquence, à l'échelle atomique, de la force de liaison avec la pointe, comme cela a déjà observé [21].

Selon Strosio et al. [18], la CDN est proportionnelle à la densité d'états de surface. De ce fait, le premier pic observé dans la partie négative (resp. positive) de la CDN de Pd(Pc) peut être associé au premier état plein de surface (resp. vacant). Ainsi, si l'on admet que le pic voisin de - 0,30 V ne correspond pas à un état moléculaire, les pics à -1,15 V et 0,97 V de Pd(Pc) doivent représenter respectivement les niveaux HOMO et LUMO de Pd(Pc). Cette hypothèse conduit à une différence d'énergie entre le maximum du niveau HOMO et celui de

la LUMO de 2,1 eV. Cette valeur est bien inférieure au gap de 2,9 eV allant du maximum du pic de la HOMO au maximum du pic de la LUMO mesuré par I.G. Hill et. al. [22] pour Cu(Pc) en combinant les techniques UPS et IPES. Cependant, cette valeur est plus proche de l'estimation du gap de transport en volume de 2,3 eV [22]. Il est intéressant de remarquer (figure 4.13) que le premier maximum du spectre REELS (13 MC) est localisé à 2,5 eV, pic que nous avons associé à la bande "Q" (transition depuis le dernier état plein (a_{1u}) vers le premier état vacant (e_g)). Une hypothèse permettant d'expliquer ce résultat serait une stabilisation de l'ion (polaron positif ou négatif) par la proximité de la pointe STM (voir le chapitre 2).

Comparativement, les valeurs estimées dans le premier article, C.M. Fischer et al. [03] ne tiennent pas compte de l'alignement des niveaux électroniques moléculaires aux interfaces

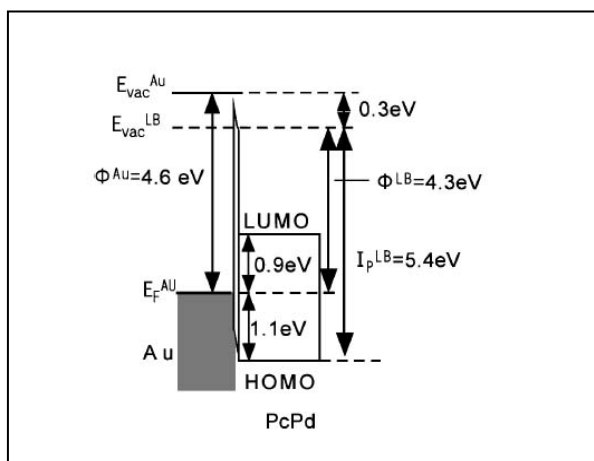


Figure 5.13 : Diagramme en énergie de l'interface Au (polycristallin) et un film de molécules de Pd(Pc) substituée [23]. La position du niveau LUMO est évaluée en ajoutant la valeur du gap optique au niveau HOMO déterminé par UPS [23].

avec les électrodes. Les auteurs situent ainsi (figure 3(b) de l'introduction) le niveau HOMO de Pd(Pc) 0,2 eV sous le niveau de Fermi de l'or (pris comme référence à 5,1 eV par rapport au niveau du vide). Cependant, dans une étude plus récente par UPS, E. Itoh et al. [23] positionnent le haut du niveau HOMO de la première couche de Pd(Pc) (molécules substituée) à 1,1 eV sous le niveau de Fermi du substrat d'or polycristallin (fig. 5.13) : ceci correspond à la formation d'une couche dipolaire de 0,3 eV à l'interface Pd(Pc)/Au (figure 5.13). Cette valeur de 1,1 eV correspond à l'extrapolation du front descendant du spectre UPS et n'est donc pas associée à la position du maximum pris en considération par I.G. Hill et. al. [22]. L'énergie du maximum du niveau HOMO est donc plus faible que 1,1 eV, la différence d'énergie entre le maximum du niveau HOMO et l'extrapolation de son front descendant étant typiquement de l'ordre de 0,7 eV pour d'autres molécules [24].

Une autre mesure de la position de la HOMO a également été réalisée aux interfaces Cu(Pc)/Au-poly et Cu(Pc)/Au(001) [25], les molécules n'étant pas substituées et déposées

sous ultravide. Le niveau de Fermi de l'or est ici mesuré à 5,3 eV sur les deux substrats propres. Le haut du niveau HOMO de la première couche est situé autour de 1,1 eV sous le niveau de Fermi de l'or, l'extrapolation du front descendant menant à une différence d'énergie de 0,9 eV. La couche dipolaire est cette fois associée à une barrière de l'ordre de 0,9 eV et implique un fort transfert de charge entre Cu(Pc) et la surface de Au(001). Les différentes valeurs de dipôles relevées entre ces deux études peuvent provenir des substituants de la phtalocyanine ou de la méthode de préparation de l'or (bombardement et recuit sous ultravide [24] ou préparation par voie chimique [23]).

La position du maximum de la HOMO de Pd(Pc) déterminée ici à -1,22 eV (table 2) est donc très proche de ces deux valeurs. Un schéma de bandes d'énergies de l'interface Pd(Pc)/Au(001) est représenté en figure 5.14. Nous y avons ajouté le gap de transport mesuré par EELS (chapitre 4).

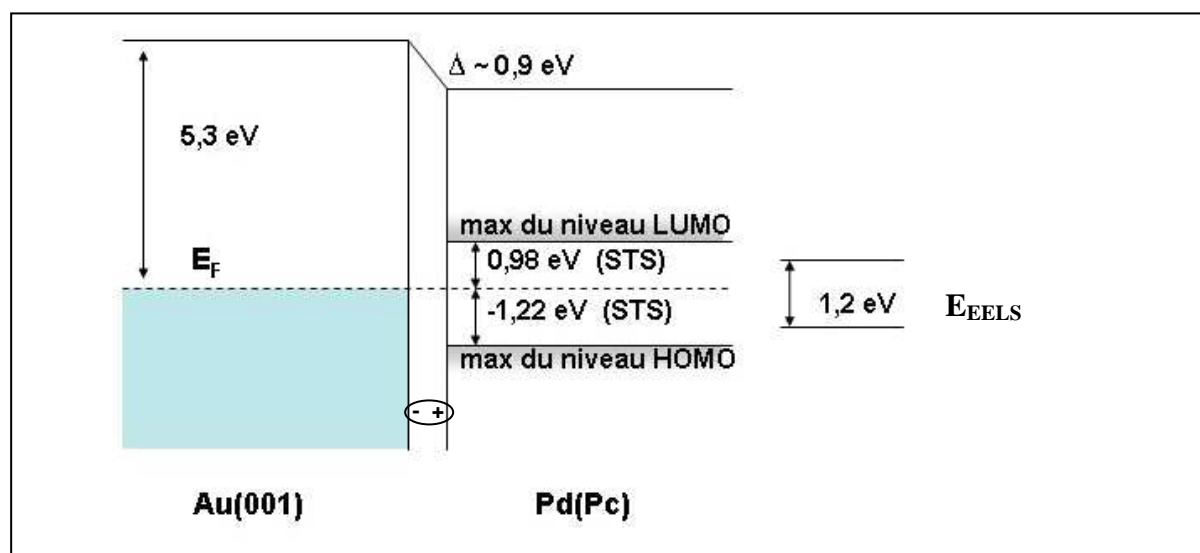


Figure 5.14 : Diagramme d'énergie de la première couche de Pd(Pc) adsorbée sur Au(001). Les positions correspondent aux maximums des niveaux indiqués. La position du niveau de Fermi de l'or ainsi que la valeur du dipôle de surface sont celles déduites du système Cu(Pc)/Au(001) [25]. E_{EELS} est le gap de transport déterminé par REELS de Pd(Pc) et correspond au minimum d'énergie entre le bas du niveau LUMO et le haut du niveau HOMO (chapitre 4).

Si sur la figure 5.12 (colonne2), le pic voisin de 0,86 V peut être associé au niveau LUMO de PTCDI, l'ensemble des petits accidents observés dans la CDN pour des voltages inférieurs à - 0,3 V ne semble pas caractéristique du niveau HOMO. Comparativement, la seule étude spectroscopique par UPS ayant porté sur des dérivés substitués de PTCDI situe le

haut du niveau HOMO 1,8 eV sous le niveau de Fermi de l'or (figure 5.15). Cette valeur est extérieure à la gamme d'énergies accessibles lors de nos expérimentations STS. Les molécules employées pour obtenir cette valeur du HOMO sont identiques à celles utilisées lors de la première étude publiée par C.M. Fischer et al. [03] : le niveau LUMO, tel qu'il est représenté sur la figure 5.15, est évalué en ajoutant le gap optique (2,2 eV) à l'énergie du niveau HOMO.

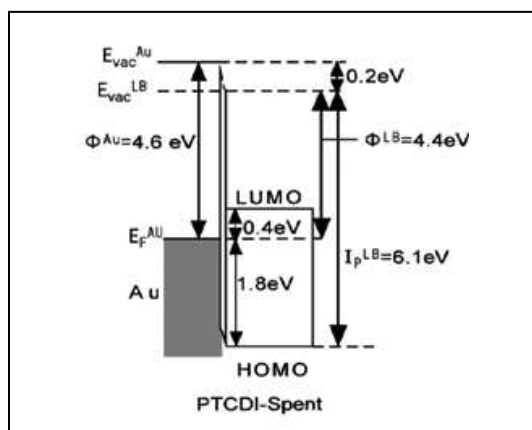


Figure 5.15 : Diagramme en énergie de l'interface entre la première couche de PTCDI et Au (polycristallin) [23]. La position du niveau LUMO est évaluée en ajoutant la valeur du gap optique au niveau HOMO déterminé par UPS [23].

Notre décision d'associer la valeur 0,86 eV à la LUMO de PTCDI est confortée par la grande similitude de nos courbes avec celles obtenues par STS par M. Toerker et al. [16] pour une monocouche de PTCDA adsorbée sur Au(001). Si on considère que les propriétés électroniques des dérivés du pérylène sont essentiellement représentatives du noyau pérylène, une estimation des propriétés électroniques de PTCDI peut être réalisée à partir de celles de PTCDA. Les valeurs des gaps de transport de volume et de surface de PTCDA déterminés par I.G. Hill et. al. [22] sont respectivement de 3,8 eV et 3,2 eV.

Concernant le niveau HOMO, la combinaison de ces deux valeurs situe son énergie en dessous du niveau de Fermi de l'or, dans la gamme d'énergie 1,4 - 2 eV, suivant le gap de transport considéré. Le diagramme d'énergie de la première couche de PTCDI sur Au(001) est représenté en figure 5.16. Nous supposons que la barrière dipolaire de l'interface PTCDI/Au(001) est de 0,2 eV [26]. Nous avons ajouté le gap EELS déterminé au chapitre 4. Notons de plus que le maximum du pic REELS localisé à 2,8 eV (transition de type $\pi \rightarrow \pi^*$ du pérylène) à une valeur proche du gap HOMO-LUMO attendu (2,2 eV).

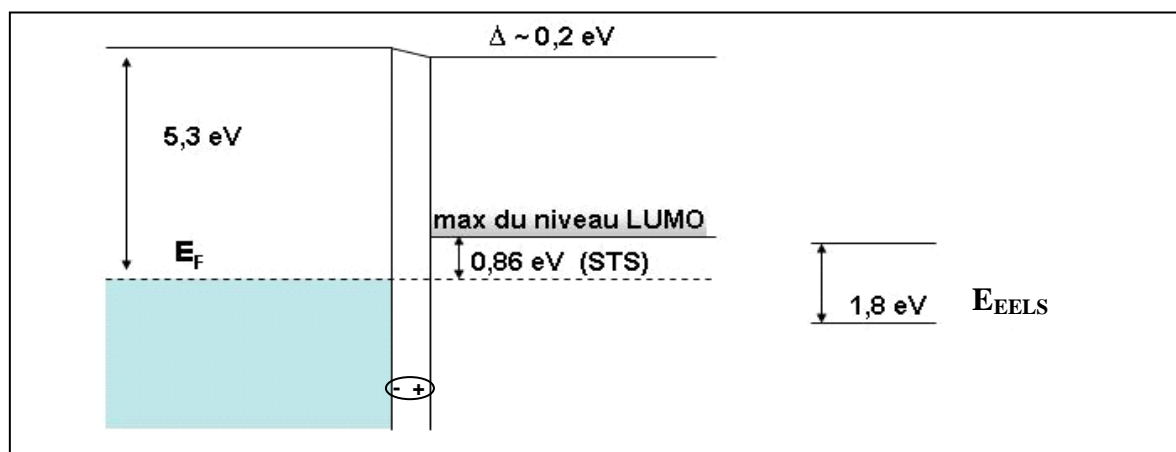


Figure 5.16 : Diagramme d'énergie de la première couche de PTCDI adsorbée sur Au(001). Les positions correspondent aux maximums des niveaux indiqués. La position du niveau de Fermi de l'or ainsi que la valeur du dipôle de surface sont déduites de l'interface PTCDA/Au(001) [26]. Le gap E_{EELS} est celui déterminé à partir des spectres EELS (chapitre 4) et correspond au minimum d'énergie reliant le dernier état occupé au tout premier état vacant.

Que ce soit pour les molécules Pd(Pc) ou PTCDI placées en première couche, une asymétrie dans la densité d'états est observée. Celle-ci provient de la redistribution de charges au niveau de l'interface et entraîne un décalage en énergie des niveaux HOMO et LUMO. Cependant, les courbes $I(V)$ ne présentent pas d'effet redresseur aussi marqué que pour l'hétérostructure PTCDI / Pd(Pc). La distance pointe-substrat Au est certainement à l'origine de cet effet, celle-ci étant plus courte sur les domaines Pd(Pc)/Au(001) et PTCDI/Au(001) que dans le cas de l'hétérostructure. Afin d'expliquer le redressement observé, il faut tenir compte de l'éloignement de la pointe : dans le cas de la bicouche PTCDI / Pd(Pc), la pointe est placée plus loin du substrat ce qui entraîne une plus faible contribution de la surface de Au(001) au courant tunnel pour un voltage donné. La nature métallique du substrat fait que cette contribution est normalement quasi-symétrique. Seuls les états moléculaires proches du niveau de Fermi de la pointe vont participer au courant tunnel. Il s'agit donc, ici, de préciser les positions des différents états électroniques moléculaires et de déterminer leurs implications dans le redressement de la bicouche PTCDI/Pd(Pc).

La CDN du système PTCDI / Pd(Pc) est caractérisée par un large pic localisé à 0,78 V (table 2), qui, par comparaison avec les CDN déjà publiées peut être attribué au niveau LUMO de PTCDI. Ceci est corroboré par la grande sensibilité du STM aux densités d'états électroniques proche de la pointe. L'énergie de ce pic paraît plutôt surprenante : ce pic est pratiquement localisé à la même énergie (0,86 eV) que dans le cas de la monocouche de

PTCDI sur Au(001) (fig. 5.16). Il se pourrait donc que l'effet du dipôle d'interface PTCDI/Pd(Pc) sur les niveaux électroniques de PTCDI soient identique à celui de l'interface PTCDI/Au(001).

Pour arriver à ce résultat, nous avons choisi une affinité électronique E_A de PTCDI comprise entre 4,2 eV [26] et 4,4 eV [23]. Cette valeur correspond à la différence d'énergie entre le niveau LUMO et le niveau du vide d'un film épais de dérivés de PTCDI. La position du niveau du vide est déduite en ajoutant l'affinité électronique à la position en énergie du niveau LUMO (figure 2.1). Nous avons représenté schématiquement le schéma de bandes obtenu dans la figure 5.17.

Dans ce diagramme, l'énergie des niveaux de Pd(Pc) déduits par STS sont représentés, mais il est impossible d'affirmer que ces valeurs restent inchangées après l'adsorption de PTCDI en deuxième couche. Nous voyons que l'alignement du niveau LUMO avec le niveau de Fermi de l'or correspond à une variation du travail de sortie comprise entre 0,1 et 0,3 eV.

Si l'on admet à présent que le schéma de bandes de Pd(Pc) de la figure 5.14 est inchangé après le dépôt de la couche de PTCDI, nous assistons à une augmentation du travail de sortie, qui passe ainsi d'une valeur de 4,4 eV pour Pd(Pc) à une valeur comprise entre 5 et 5,2 eV pour le film de PTCDI.

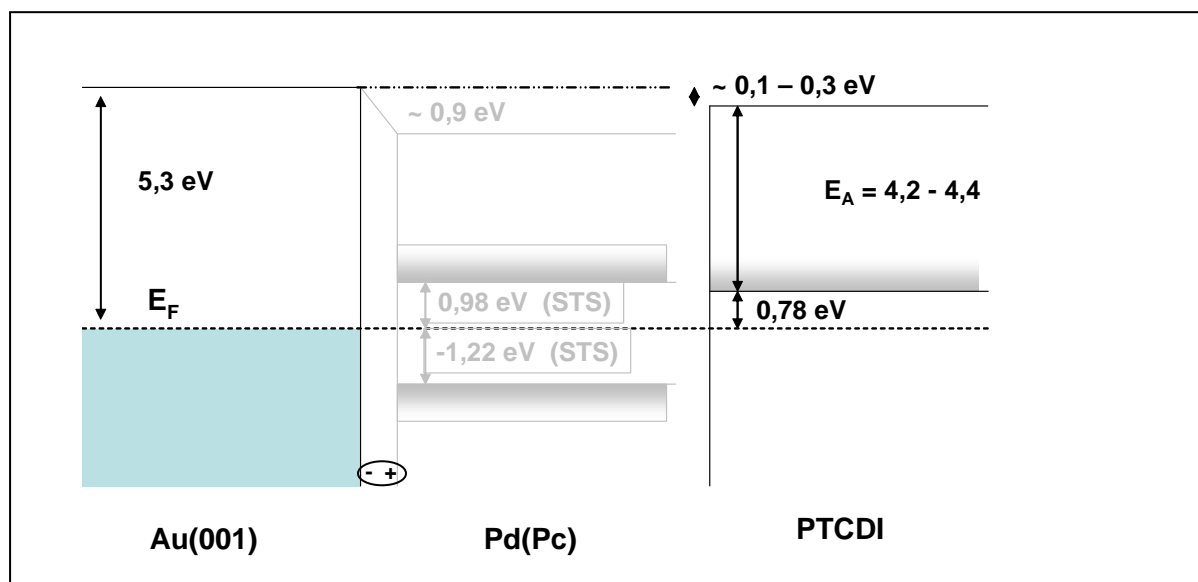


Figure 5.17 : Représentation schématique du placement en énergie des niveaux électroniques moléculaires de la couche de PTCDI placée sur une monocouche de Pd(Pc) sur Au(001).

Ce résultat paraît surprenant : si l'on ne considère que l'interface PTCDI/Pd(Pc), nous assistons à une augmentation du travail de sortie de PTCDI par rapport à celui de Pd(Pc). Le

signe du dipôle associé à cette augmentation correspondrait à un transfert d'électrons depuis la couche de Pd(Pc) vers la couche de PTCDI. Le dipôle résultant serait compris entre 0,6 et 0,9 eV, à comparer à la valeur de 0,4 eV mesurée par I.G. Hill et al. [26] à l'interface PTCDA/Cu(Pc). Cette hypothèse ne semble pas cohérente, compte tenu du fait que le film de Pd(Pc) a déjà cédé une partie de ses électrons au substrat lors de la création du dipôle d'interface Pd(Pc)/Au(001). Cependant, E. Itoh et al. [22] ont montré que le dipôle d'interface PTCDI/Au est faible (0,2 eV) et que la zone de charge d'espace de cette même interface est longue d'environ 10 monocouches. Le décalage des niveaux électroniques de PTCDI en fonction de la distance les séparant de l'or et indépendamment de l'élément qui les sépare, semble de fait plausible.

On peut également évoquer un possible artefact de la mesure STS : le potentiel appliqué à une molécule $\Phi_{\text{mol}}(V)$ par la pointe STM est défini par $\Phi_{\text{mol}}(V) = V \cdot z_{\text{mol}} / L$ (chapitre 1), qui augmente avec z_{mol} (distance substrat molécule). Pour le système PTCDI / Pd(Pc) / Au, z_{mol} augmente typiquement d'une distance intermoléculaire, soit environ 3 Å, tandis que la distance entre la pointe et la surface (L) n'augmente que de 1,2 Å. La distance entre la pointe et les molécules de PTCDI est donc plus faible et ce rapprochement pourrait entraîner un décalage de la position des pics en raison d'un potentiel appliqué plus important. Ce décalage en énergie pourrait également provoquer une modification de la forme des pics STS : c'est la différence de potentiel entre la pointe et les molécules de PTCDI qui définit les états électroniques moléculaires accessibles à la pointe. Lors de l'application d'un potentiel $\Phi_{\text{mol}}(V)$ à la molécule, la gamme d'énergies accessibles est diminuée et devient $e \cdot (V - \Phi_{\text{mol}}(V))$, ce qui devrait avoir pour conséquence d'élargir les pics dans le cas d'un $\Phi_{\text{mol}}(V)$ non négligeable.

L'origine de l'asymétrie des courbes de CDN de la bicouche PTCDI / Pd(Pc) ne peut être d'avantage précisée à l'aide de nos seuls résultats. Il semble que celle-ci proviennent de la forte asymétrie de la densité d'états de la bicouche PTCDI/Pd(Pc) autour du niveau de Fermi de l'or. Cette asymétrie résulte elle-même de la formation d'une barrière de Schottky à l'interface Pd(Pc)/Au(001), qui dans le cas présent s'étend jusque dans la couche de PTCDI indépendamment de la position des niveaux électroniques de Pd(Pc). Nous devrions donc nous attendre à ce qu'une bicouche de dérivé du pérylène analysée par STS présente le même comportement, ce qui n'est pas rapporté dans la littérature.

Il aurait été intéressant :

1) d'effectuer des mesures STS pour différentes distances entre pointe et surface. En effet, une variation de la distance entre la pointe et la surface doit modifier le potentiel induit $\Phi_{\text{mol}}(\text{V})$ de la molécule de PTCDI du système constitué de la bicouche PTCDI / Pd(Pc). Ce type d'expérience permettrait d'identifier une possible dépendance de la position du LUMO de PTCDI à partir de l'évolution des courbes. Ainsi, un éloignement de la position du niveau LUMO par rapport au niveau de Fermi en cas de rapprochement de la pointe traduirait une polarisation de la molécule sous champ électrique. A l'inverse, l'absence de relation entre la position du LUMO de PTCDI et la distance pointe-surface impliquerait que la position du LUMO de PTCDI résulte de son alignement avec le niveau de Fermi de l'or sous-jacent. Le rapprochement de la pointe vers la surface, afin d'établir le contact pointe-couche organique, permettrait ainsi de comparer les courbes $I(\text{V})$ avec les résultats de C.M. Fischer et al. [03].

2) de reproduire l'expérience de C.M. Fischer et al. [03], c'est-à-dire de fabriquer une hétérostructure composée de 6 MC de PTCDI sur 6 MC de Pd(Pc). Cette hétérostructure présente un double avantage : elle permettrait une comparaison directe avec les résultats de C.M. Fischer et al., mais également de diminuer la chute de potentiel à travers la couche de vide par l'augmentation de l'épaisseur des couches organiques.

3) d'effectuer des $I(\text{V})$ pour le système Pd(Pc) / PTCDI / Au(001) en inversant l'ordre des dépôts. Cependant, lors des analyses STM pour des recouvrements inférieurs à la monocouche, seules les molécules de PTCDI ont pu être imagées correctement. En l'absence de liaisons hydrogène à l'intérieur de la couche, la faible force de cohésion entre les molécules de Pd(Pc) nous a contraint à analyser des couches complètes, c'est-à-dire lorsque l'encombrement local empêche toute mobilité. Cette analyse par STM du dépôt Pd(Pc) / PTCDI / Au(001) est donc réalisable dans la mesure où il existe une cohésion des molécules de Pd(Pc) en deuxième couche sur la première couche de PTCDI.

Afin de conserver un système symétrique, nous avons également essayé de faire des analyses à l'aide d'une pointe constituée d'un fil d'or coupé. Cette expérience n'a pas été concluante, certainement en raison de la mauvaise qualité de la pointe : celle-ci modifiait l'aspect de la surface au fur et à mesure des passages de la pointe STM.

Bibliographie

- [01] S. Mannsfeld et al., Org. El. 2 (2001) 121.
- [02] J.M. Auerhammer, M. Knupfer, H. Peisert et J. Fink, Surf. Sci. 506 issue 3 (2002) 333.
- [03] C.M. Fischer, M. Burghard, S. Roth et K. Klitzing, Europhys. Lett. 28 (1994), 129.
- [04] Y.F. Liew et G.-C. Wang, Surf. Sci. 227 (1990) 190.
- [05] M.A. Van Hove et al., Surf. Sci. 103 (1981) 189.
- [06] G.K. Binning, H. Rohrer, Ch. Gerber et E. Stoll, Surf. Sci. 144 (1984) 321.
- [07] O. Guillermet, A. Glachant, M. Mossoyan-Déneux et J.C. Mossoyan, J.Phys. IV, 132 (2006) 77.
- [08] M.Takada et H. Tada, Chem. Phys. Lett. 392 (2004) 265.
- [09] J.-Y. Grand et al., Surf. Sci. 366 (1996) 403.
- [10] C. Ludwig et al., Z. Phys. B 93, (1994) 365.
- [11] B. Uder et al., Z. Phys. B 97, (1995) 389.
- [12] S.R. Forrest et P.E. Burrows, Supramolecular Science 4 (1997) 127.
- [13] A. Borg, A. M. Hilmen et E. Bergene, Surf. Sci. 306 (1994) 10.
- [14] O. Guillermet, M. Mossoyan-Déneux, M. Giorgi, A. Glachant, J.C. Mossoyan, Thin Sol. Films, accepté (sous presse).
- [15] O. Guillermet, A. Glachant, J.Y. Hoarau, J.C. Mossoyan, M. Mossoyan, Surf. Sci. 548 (2004) 129.
- [16] M. Toerker et al., Surf. Sci. 491 (2001) 255.
- [17] M. Böhringer et al., Surf. Sci. 457 (2000) 37.
- [18] J.A. Strosio, R.M. Feenstra et A.P. Fein, Phys. Rev. Lett. 57 (1987) 295.
- [19] A.P. Labonté, S.L. Tripp, R. Reifenberger et A. Wei, J. Phys. Chem.B 106 (2002) 8721.
- [20] B. Hulsken, J.W. Gerritsen et S. Speller, Surf. Sci. 580 (2005) 95.
- [21] H. B. Weber et al., Chem. Phys. 281 (2002) 113.
- [22] I.G. Hill, A. Kahn, Z.G. Soos et R.A. Pascal, Chem. Phys. Lett. 327 (2000) 181.
- [23] E. Itoh, M. Iwamoto, M. Burghard et S. Roth, Jpn. J. Phys., 39 (2000) 5146.
- [24] C.I. Wu, Y. Hirose, H. Sirringhaus et A. Kahn, Chem. Phys. Lett. 272 (1997) 43.
- [25] H. Peisert et al. J. Appl. Phys. Vol. 91, No. 8 (2002) 4872.
- [26] I.G. Hill, D. Milliron, J. Schwartz et A. Kahn, App. Surf. Sci. 166 (2000) 354.

Conclusion et perspectives

L'objectif de cette étude était de réaliser une hétérostructure constituée d'un empilement de couches minces formées à partir de deux types de molécules différentes, puis d'étudier leurs propriétés de transport de charge. Plus particulièrement, en réalisant une hétérostructure métal / molécule I / molécule II / métal, nous voulions reproduire à l'échelle nanométrique le schéma de la diode à jonctions p-n.

Afin d'optimiser le transport de charge à l'intérieur de ce type de structure, il est nécessaire que les couches moléculaires présentent une bonne cristallinité et que leur empilement soit le plus idéal possible. Pour cela, la structure du dépôt d'une couche monomoléculaire de chaque type de molécule sur une surface métallique propre devait être identifiée. Nous avons choisi la phthalocyanine de palladium (Pd(Pc)) et le pérylène tétra carboxylique diimide (PTCDI), en raison du grand nombre d'études dont ces classes de molécules ont fait l'objet. Ces molécules ont également été employées conjointement pour la réalisation d'une jonction moléculaire.

Il était donc nécessaire, dans un premier temps, de caractériser la croissance de films minces de PTCDI et Pd(Pc). Les faibles épaisseurs déposées (1 à 20 monocouches) font que seules des techniques sensibles à la surface comme l'AES, le LEED, le REELS et le STM pouvaient être utilisées.

La réalisation d'une jonction p-n d'épaisseur nanométrique nécessite également l'emploi d'une contre électrode de mesure. Les faibles épaisseurs des films moléculaires déposés dans notre étude rendent impossible l'utilisation d'un dépôt métallique. Nous avons donc fait le choix d'utiliser une pointe STM qui, si l'on désire obtenir la résolution atomique, ne peut être fabriquée qu'à partir de certains métaux (l'or, le platine et le tungstène). Afin de minimiser les effets d'interface entre les molécules et les électrodes, il nous paraissait nécessaire d'employer le même métal pour le substrat et la contre-électrode. Nous avons donc réalisé un ensemble de caractérisations structurales et électroniques de dépôts de films minces de Pd(Pc) et PTCDI sur les faces (111) et (001) du platine, puis sur la face (001) de l'or. Ces choix successifs nous ont été dictés par la nécessité de réaliser des couches minces monomoléculaires ordonnées.

Dans un premier temps, l'analyse structurale de couches minces de Pd(Pc) et PTCDI a été réalisée sur la face (111) du platine. L'étude par cinétique AES montre que PTCDI et

Conclusion et perspectives

Pd(Pc) croissent suivent un mode de croissance Stranski-Krastanov. Cette conclusion a pu être confirmée à l'aide du STM lors des tout premiers stades de la croissance.

Différentes raisons nous ont contraint à changer de substrat : si la plus évidente reste l'absence d'ordre moléculaire, la surface (111) du platine s'est également avérée extrêmement difficile à préparer sous ultra-vide et à imager par STM. Les différentes méthodes de préparation employées (température de recuit, temps de bombardement et conditions de nettoyage sous oxygène) ne nous ont pas permis d'obtenir la résolution atomique de la surface de Pt(111).

Sur la face (001) du platine, les cinétiques de croissance des deux molécules sont conforme à un mécanisme du type Stranski-Krastanov, de façon similaire à ce qui a été observé sur Pt(111). Il a également été observé une disparition de la reconstruction Pt(001)-hex-R0,7 correspondant approximativement à la formation de la monocouche de PTCDI ou Pd(Pc) sur la surface propre.

Les analyses par STM à différents stades de la croissance de PTCDI ont montré la formation de cristallites tridimensionnelles se reposant sur une monocouche désordonnée de molécules. La morphologie et les paramètres de maille de ces cristallites de PTCDI sont très variées, mais présentent un ordre local proche de celui observé en volume.

Pour Pd(Pc), la résolution moléculaire n'a été obtenue que pour la monocouche : les molécules sont disposées de nouveau de manière désordonnées. Les lobes d'intensité, caractéristiques des phtalocyanines, sont regroupés par 3 ou 4 et ne présentent pas d'orientation particulière par rapport au substrat. La morphologie des couches d'épaisseur plus importante corrobore un mécanisme de croissance de type Stranski-Krastanov. Néanmoins, la faible cohésion inter-moléculaire dans les couches ne nous a pas permis d'identifier la structure cristallographique des amas tridimensionnels.

Afin d'augmenter la mobilité des molécules et faciliter ainsi une meilleur organisation, différents recuits ont été appliqués aux substrats Pt(111) et Pt(001). Ces recuits n'ont pas eu l'effet escompté, que ce soit durant ou après les dépôts. Comparativement, les résultats obtenus sur des métaux de transition présentant une bande d pleine (Au, Ag, Cu) nous permettent de confirmer le lien entre l'absence d'ordre durant les tout premiers stades de la croissance et la complétion de la bande d du substrat. L'hypothèse d'une interaction forte entre le platine et les molécules expliquerait l'ensemble des résultats : la disparition de la reconstruction de Pt(001), après le dépôt d'une monocouche dénote un transfert de charge appréciable entre le substrat et la couche adsorbée. Les morphologies identifiées illustrent

Conclusion et perspectives

parfaitement la compétition entre interactions perpendiculaires molécule-substrat et les interactions latérales entre molécules.

Les propriétés électroniques de films moléculaires de différentes épaisseurs déposées sur Pt(001) ont pu être sondées par REELS. Bien que cette technique ne soit sensible qu'aux transitions de type exciton, nous observons au cours du dépôt une lente ouverture continue d'un gap de surface. Pour de faibles épaisseurs, le gap REELS est plus faible par rapport au gap électronique obtenu par d'autres techniques (UPS-IPES), certainement en raison d'une contribution provenant du substrat métallique très proche. Pour des couches épaisses (20 MC), le gap optique mesuré, dont la valeur est toujours inférieure au gap électronique, est en bon accord avec la littérature. Remarquons à ce sujet, que la valeur du gap peut aussi dépendre de la méthode adoptée pour sa détermination (point d'inflexion du flanc montant $N(E)$, ou extrapolation de la droite de pente négative...).

Nous avons été contraint d'abandonner les faces du platine pour la face (001) de l'or, compte tenu de notre critère initial d'obtention de couches organiques PTCDI et Pd(Pc) bien ordonnées pour réaliser l'hétérostructure.

Nous avons utilisé pour la face (001) de l'or, les mêmes vitesses de dépôt que celles qui ont été calibrées pour Pt(001). Une étude de cinétique de croissance supplémentaire aurait normalement dû être aussi réalisée sur cette surface. Nous ne l'avons pas fait, compte tenu de la durée conséquente de ce type d'étude, de la longueur des transferts d'échantillon, et, du calendrier de la durée (parfois brève) des périodes attribuées pour l'accès au STM commun du laboratoire. En conséquence, seuls des recouvrement inférieurs ou égaux à la monocouche de chacune des molécules ont fait l'objet d'études par AES, LEED et STM.

Les structures cristallographiques des différents films de Pd(Pc) sont dépendantes de la quantité déposée : lorsque le taux de recouvrement est égal à une monocouche moléculaire, les molécules forment une maille carrée, dont le paramètre correspond à la largeur (1,44 nm) de la reconstruction de Au(001). L'interaction faible substrat-molécule se traduit par une stabilité de la reconstruction Au(001)-hex après dépôt, comme cela est observé en LEED.

Pour un recouvrement légèrement inférieur à la monocouche, les molécules Pd(Pc) s'ordonne sous la forme de fils moléculaires disposés parallèlement les uns aux autres. A l'intérieur de ces fils, les molécules sont espacées d'une distance correspondant à la largeur de la reconstruction de l'or ($14,4 \pm 0,7$ Å), comme dans le cas de la maille carrée. Dans la direction perpendiculaire aux fils, les deux paramètres de mailles mesurés ($19,3 \pm 0,7$ Å et 22

Conclusion et perspectives

$\pm 0,7 \text{ \AA}$) ont une valeur avoisinant 7 et 8 fois la distance séparant les atomes d'or de la reconstruction quasi-hexagonale Au(001)-hex et forment ainsi deux mailles rectangulaires.

Lors du dépôt d'une fraction de monocouche de Pd(Pc) (0,1 MC), l'analyse STM ne nous a pas révélé la présence des molécules, certainement en raison d'une trop grande mobilité de celles-ci.

L'analyse d'un recouvrement de PTCDI légèrement inférieur à la monocouche sur Au(001) nous a révélé la formation d'une maille de structure proche de celle observée par DRX dans le monocristal. Les molécules cristallisent dans une structure proche de certains plans de volume de PTCDI. La maille observée est compatible avec la formation de liaisons hydrogène identiques à celles observées en volume, mais avec des longueurs différentes. Cependant, l'absence de plan dense similaire à celui observé dans PTCDI fait que la structure observée est le résultat d'un équilibre entre interactions inter-moléculaires et molécule-substrat. L'interaction avec le substrat, qui est à l'origine de la mise à plat des molécules, peut à nouveau clairement être mise en cause.

Nos derniers travaux ont concernés la réalisation d'une hétérostructure constituée de l'empilement d'une couche de PTCDI sur une couche dense de Pd(Pc) déposée sur Au(001). Les structures des films moléculaires observés par STM sont dépendantes de la densité de la couche de Pd(Pc). Lorsque la densité locale de Pd(Pc) est inférieure à une monocouche, l'interaction entre les molécules de PTCDI et la surface de l'or provoque l'insertion de celles-ci à l'intérieur de la couche de Pd(Pc) : on assiste à la formation d'une couche organique mixte dans laquelle les phases bidimensionnelles de Pd(Pc) et PTCDI sont séparées (ségrégation 2D).

Si la densité locale de Pd(Pc) est égale à une monocouche, les molécules de PTCDI se placent en deuxième couche en formant un film organisé. Dans certains cas, le paramètre de maille et l'orientation du film de PTCDI sont en relation avec celui de la couche de Pd(Pc) sous-jacente : il y a une relation épitaxiale entre les deux films. Ce résultat pouvait être attendu en raison de l'accord entre l'un des paramètres de maille de PTCDI volumique ($14,4 \text{ \AA}$) avec le paramètre de maille ($14,4 \text{ \AA}$) de la maille carrée de Pd(Pc) sur Au(001).

Nous avons réalisé des caractéristiques locales courant (I) - tension (V) par spectroscopie à effet tunnel à la température ambiante sur le système PTCDI / Pd(Pc)/Au à l'aide d'une pointe de tungstène. Dans les mêmes conditions expérimentales, et à partir des

Conclusion et perspectives

monocouches de chacune des molécules (PTCDI / Au(001) et Pd(Pc) / Au(001)), nous avons pu calculer leurs densités d'états respectives. Les positions des pics d'états sont en bon accord avec d'autres études relatives à la position énergétique des niveaux électroniques moléculaires de molécules équivalentes à Pd(Pc) et PTCDI.

Sur l'hétérostructure PTCDI / Pd(PC) / Au, les courbes courant-tension sont semblables à une caractéristique de diode : le courant est redressé dans un rapport (coefficient de redressement) allant de 12 à 24. Le calcul de la densité d'états de l'hétérostructure fait apparaître que la position du pic d'état vacant de PTCDI conserve la même position en énergie, que les molécules soient adsorbées sur l'or propre ou sur la monocouche de Pd(Pc). Seule son amplitude semble modifiée comparativement à celle mesurée sur la monocouche déposée sur Au(001). L'origine de cet effet reste pour le moment à déterminer, même si la distance entre la pointe et les molécules de PTCDI semblerait en être la cause.

Afin de préciser l'origine du redressement, mais également les causes du décalage des niveaux de PTCDI, il aurait été intéressant d'effectuer des mesures STS pour différentes distances entre la pointe et la surface. De même, l'obtention de courbes I(V) sur des bicouches moléculaires exclusivement constituées de PTCDI ou Pd(Pc) devrait clarifier le rôle de la couche de Pd(Pc) sur la position des états vacants de PTCDI.

Par la suite, il serait intéressant de réaliser des mesures STS sur des hétérostructures PTCDI / Pd(Pc) plus épaisses afin de minimiser la chute de potentiel à l'intérieur de la couche de vide. Nous pouvons également imaginer d'inverser l'ordre des dépôts (Pd(Pc) / PTCDI / Au(001)) ou de symétriser l'hétérostructure (Pd(Pc) / PTCDI / Pd(Pc) / Au(001)). Ces expériences permettront de savoir si le sens du redressement est dû à l'ordre de l'empilement ou à la répartition de la densité d'états juste sous la pointe. Néanmoins, la caractérisation de ces hétérostructures est conditionnée par la stabilité des couches organiques lors du passage de la pointe STM. Cette stabilité sous pointe est à l'origine des difficultés que nous avons rencontré lors de l'analyse des dépôts épais de Pd(Pc) sur Pt(001) ou de l'hétérostructure PTCDI / Pd(Pc) / Au(001) à l'aide d'une pointe d'or.

Enfin, la réalisation d'un composant plus abouti pourrait être envisagé par le dépôt d'une grille métallique sur l'hétérostructure. Afin de limiter la diffusion des atomes métalliques à l'intérieur des couches, son dépôt pourrait être précédé du dépôt d'un isolant d'épaisseur nanométrique permettant le passage des électrons par mécanisme tunnel (similairement au STM).

Conclusion et perspectives

La miniaturisation des composants microélectronique est déjà confrontée à son propre succès en atteignant des dimensions auxquelles apparaît un transport de charge par effet tunnel. L'obtention d'un effet redresseur significatif fondé sur le transport par effet tunnel des électrons dans des nano-structures organiques d'épaisseurs contrôlées justifierait pleinement que l'on s'intéresse à l'électronique moléculaire ainsi qu'aux moyens de la mettre en oeuvre.

Résumé

Nous avons étudié la croissance de films organiques de pérylène tétracarboxylique diimide (PTCDI) et de phthalocyanines de palladium (Pd(Pc)) sur les surfaces métalliques Pt(001), Pt(111) et Au(001). Une étude de l'hétérostructure Au/PTCDI/Pd(Pc)/Au ayant précédemment conclu à un effet redresseur, nous nous sommes plus particulièrement intéressés à la réalisation de cette hétérostructure pour des épaisseurs nanométriques par dépôt en phase vapeur sous ultravide, ainsi qu'à sa caractérisation par différentes techniques d'analyse des surfaces (AES, LEED, REELS, UHV-STM et STS). Il était important de réaliser des couches organiques ordonnées afin d'optimiser le transport de charges dans ces couches.

A l'aide des cinétiques de dépôt réalisées par spectroscopie d'électrons Auger (AES) et de la microscopie à effet tunnel (STM), nous avons identifié les modes de croissance des deux types de molécule en films minces. Nous montrons que PTCDI et Pd(Pc), déposés sur un substrat de platine (Pt(111) et Pt(001)) à différentes températures, croissent suivant le mode Stransky-Krastanov : après la formation d'une première couche désordonnée, les molécules se regroupent dans des îlots cristallins. Les propriétés électroniques de films moléculaires de différentes épaisseurs déposés sur Pt(001) ont pu être déduites par spectroscopie de pertes d'énergie d'électrons lents en mode réflexion (REELS) montrant une lente ouverture du gap. Nous observons la formation de monocouches désordonnées en raison d'une forte interaction molécule-platine comparativement à l'interaction molécule-molécule. Ce résultat étant en opposition avec notre critère initial d'obtention de couches ultraminces ordonnées, nous nous sommes donc intéressés au substrat Au(001). Dans ce cas, il a été démontré que les couches déposées donnent généralement des surstructures organisées.

Nous avons utilisés les vitesses de dépôt précédemment déterminées dans le cadre des dépôt sur platine afin d'étudier par AES et STM les monocouches de PTCDI et Pd(Pc) sur la face (001) de l'or. La monocouche de Pd(Pc) déposée à température ambiante s'ordonne en fonction de la quantité adsorbée en une maille carrée ou rectangulaire, orientée suivant les directions $\langle 110 \rangle$ et $\langle \bar{1}10 \rangle$ du substrat. Le film de PTCDI forme une maille rectangulaire dont les paramètres sont proches de ceux obtenus par diffraction des rayons X sur des monocristaux de PTCDI.

Finalement, le dépôt d'une fraction de monocouche de PTCDI sur la surstructure carrée de Pd(Pc) adsorbée sur Au(001) conduit à la formation d'une maille de PTCDI commensurable avec la maille de Pd(Pc). Les courbes I-V obtenues par STS pour le système W / PTCDI / Pd(Pc) / Au(100) sont semblables à une caractéristique de diode (coefficient redresseur compris entre 13 et 24), mais l'origine de cet effet reste pour le moment à déterminer.

Mots clés : Pt, Au, PTCDI, Pd(Pc), Monocouche organique, AES, LEED, STM, STS, REELS, XRD.